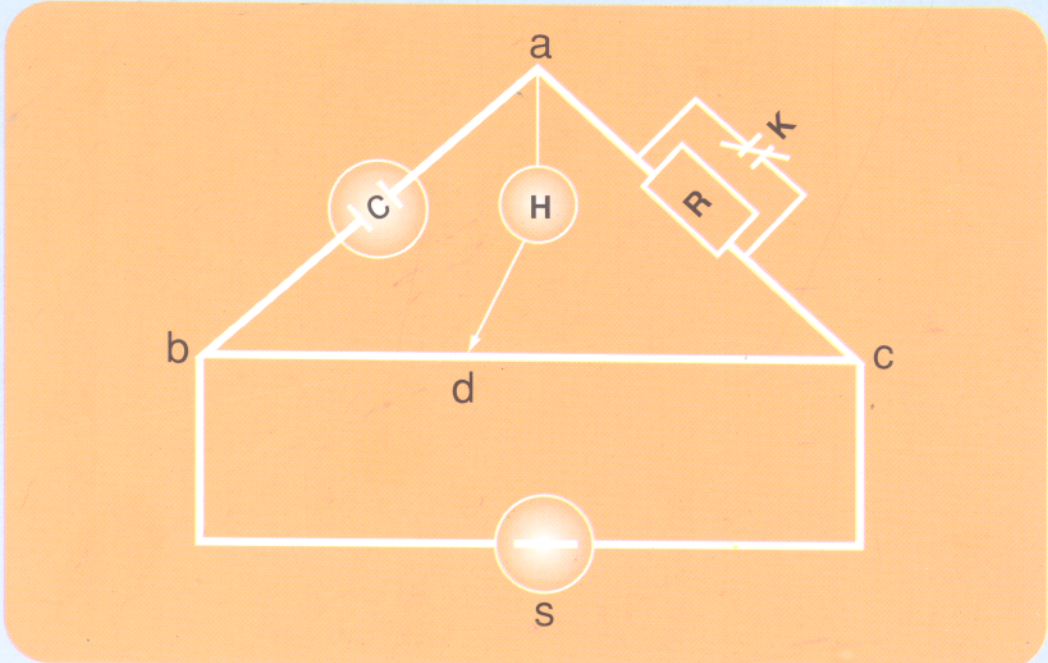
EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí

NGUYỄN VĂN TUẾ

HÓA LÍ

TẬP IV

DÙNG CHO SINH VIÊN HOÁ
CÁC TRƯỜNG ĐẠI HỌC TỔNG HỢP VÀ SƯ PHẠM



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

NGUYỄN VĂN TUẾ

EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí

HÓA LÍ

TẬP IV

ĐIỆN HÓA HỌC

Dùng cho sinh viên Hóa các trường đại học Tổng hợp và Sư phạm

(Tái bản lần thứ hai)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí

MỤC LỤC

Trang

Chương I. CÁC THUYẾT VỀ CHẤT ĐIỆN LI

§1. Những bằng chứng về sự tồn tại của ion trong dung dịch. 7

§2. Sự sonvat hóa ion. 10

1. Năng lượng mạng lưới tinh thể. Năng lượng sonvat hóa 10
2. Nhiệt hidrat hóa của các ion 12

§3. Thuyết Debye – Hückel. 14

1. Mẫu dung dịch của Arrhenius. 14
2. Mẫu dung dịch điện li của Debye – Hückel và thuyết tương tác ion. 15
3. Tính hệ số hoạt độ của dung dịch điện li dựa vào thuyết Debye–Hückel. 19
4. Phương trình Debye–Hückel đối với các dung dịch đậm đặc. 21
5. Phương trình Debye–Hückel – Bronsted. 22
6. Ứng dụng thuyết Debye–Hückel cho các chất điện li yếu. 23
7. Ứng dụng thuyết Debye–Hückel để tính độ hòa tan. 24

§4. Các thuyết hiện đại về dung dịch chất điện li. 24

§5. Các chất đa điện li và chất điện li rắn. 25

1. Các chất đa điện li 25
2. Cấu tạo của chất điện li rắn và chất điện li nóng chảy 28

BÀI TẬP 29

Chương II. CÁC HIỆN TƯỢNG BẤT THUẬN NGHỊCH TRONG DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI

§6. Độ dẫn điện của dung dịch chất điện li. 31

§7. Tốc độ chuyển động tuyệt đối và linh độ ion. 38

§8. Phương pháp đo độ dẫn điện và ứng dụng của nó. 41

1. Phương pháp đo 41
2. Ứng dụng 43

§9. Thuyết Debye–Hückel – Onsager về độ dẫn điện của chất điện li. 46

§10. Sự kết hợp ion 51

§11. Số vận tải và các phương pháp xác định 54

§12. Một vài quy luật phản ứng ion trong dung dịch chất điện li 61

1. Các kiểu phản ứng ion 61
2. Biểu thức Bronsted 62
3. Cơ chế phản ứng ion 64

BÀI TẬP 65

Chương III. CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỆN CỰC CÂN BẰNG

§13. Bản chất của thế điện hóa. 67

1. Vấn đề Volta và vấn đề bước nhảy thế tuyệt đối. 67
2. Các bước nhảy thế. 67
3. Ba nguyên nhân xuất hiện bước nhảy thế trên ranh giới phân chia hai pha. 69
4. Thế điện hóa. 69

§14. Hiệu thế tiếp xúc và nguyên nhân xuất hiện sức điện động của pin ganvani. 72

1. Hiệu thế tiếp xúc giữa hai kim loại. 72
2. Nguyên nhân xuất hiện sức điện động của nguyên tố ganvani. 74
3. Thế điện cực. 75

§15. Cân bằng trên ranh giới điện cực – dung dịch và trong hệ điện hóa. 75

1. Cân bằng trên ranh giới điện cực – dung dịch. 75
2. Cân bằng trong mạch điện hóa. 76
3. Tính hằng số cân bằng của phản ứng từ E_o. 80
4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến cân bằng trong hệ điện hóa. 80
5. Tính SĐĐ theo các dữ kiện nhiệt hóa học. 83
6. Phương pháp đo sức điện động. 84

§16. Các quy tắc viết thế điện cực, sức điện động và phản ứng điện cực xảy ra trong pin ganvani. 84

1. Cách biểu diễn nguyên tố Gavani trên một dòng chữ 85
2. Sức điện động tiêu chuẩn của nguyên tố (pin) 85
3. Thế của bán nguyên tố 85

§17. Nhiệt động học của các thế điện cực cân bằng. 86

1. Các điện cực thuận nghịch. 86
2. Phân biệt các thế điện cực. 88

§18. Các điện cực chọn lọc ion. 97

1. Điện cực thủy tinh. 97
2. Các màng sinh vật. 101

§19. Các hệ điện hóa. 103

1. Phân loại các hệ điện hóa. 103
2. Các mạch vật lí. 104
3. Mạch hóa học (pin hóa học) 105
4. Mạch nồng độ (pin nồng độ). 109

§20. Thế khuếch tán 112

§21. Ứng dụng phương pháp đo SĐĐ. 120

1. Tính hệ số hoạt độ trung bình. 120
2. Xác định số vận tải ion. 121
3. Xác định tích số tan của muối khó tan. 121
4. Xác định hằng số cân bằng của phản ứng ion. 122
5. Xác định hằng số không bền của phức. 122
6. Chuẩn độ điện thế. 124

BÀI TẬP 125

Chương IV. **LỚP ĐIỆN KÉP VÀ SỰ HẤP PHỤ TRÊN RANH GIỚI HAI PHA**

§22. Các hiện tượng điện mao quản. 128

1. Mối liên hệ giữa hiện tượng điện và hiện tượng hấp phụ trên ranh giới phân chia hai pha. 128
2. Hiện tượng điện mao dẫn. 129
3. Phương trình Lippmann mô tả hiện tượng điện mao dẫn. 130
4. Một vài phương pháp đo điện mao dẫn. 133

§23. Sự hấp phụ trên các điện cực rắn. 135

1. Phương pháp hấp phụ nghiên cứu lớp điện kép. 135
2. Sự hấp phụ hiđro và oxi trên điện cực nhóm platin. 136
3. Cơ sở nhiệt động của trạng thái bề mặt hấp phụ hiđro và oxi. 138

§24. Thế điện tích không toàn phần và thế điện tích không tự do. 139

§25. Điện dung lớp điện kép. 141

§26. Các phương pháp nghiên cứu lớp điện kép trên ranh giới dung dịch – không khí. 147

§27. Cấu tạo lớp điện kép. 150

BÀI TẬP 152

Chương V. **CÁC CƠ SỞ ĐỘNG HỌC ĐIỆN HÓA HỌC**

§28. Các đặc điểm cơ bản của quá trình điện hóa 153

§29. Đặc điểm phân cực của quá trình chuyển chất 154

§30. Sự khuếch tán đối lưu 158

§31. Sự khuếch tán không ổn định. Phương pháp cực phổ 160

1. Sự khuếch tán ổn định. 160
2. Cực phổ. 162
3. Dòng tích điện. 164
4. Cực đại cực phổ. 164

§32. Thuyết phóng điện chậm. 167

§33. Ảnh hưởng của một số yếu tố đến tốc độ giai đoạn phóng điện. 171

1. Ảnh hưởng của lớp điện kép 171
2. Ảnh hưởng của vật liệu làm điện cực và của dung môi đến quá thế 175

§34. Động học các phản ứng điện hóa phức tạp. 177

1. Phản ứng hóa học dị thể chậm. 177
2. Phản ứng hóa học đồng thể chậm. 179

§35. Điện kết tinh kim loại. 181

1. Điều kiện xuất hiện pha mới. 181
2. Sự tạo mầm tinh thể. 184

§36. Sự tự hòa tan kim loại. 186

§37. Thụ động hóa kim loại. 189

§38. Ảnh hưởng của sự hấp phụ chất hữu cơ đến động học các quá trình điện cực. 191

§39. Một vài vấn đề điện hóa học hiện đại. 192

1. Điện hóa học của các electron sonvat hóa. 193
2. Điện hóa học các chất bán dẫn. 194
3. Hóa electron. 194
4. Pin nhiên liệu. 195
5. Năng lượng điện hóa. 196
6. Điện hóa sinh học. 197

BÀI TẬP 197

Tài liệu tham khảo 199

Chương I

CÁC THUYẾT VỀ CHẤT ĐIỆN LI

§1. Những bằng chứng về sự tồn tại của ion trong dung dịch

Trong phần nhiệt động học.ta đã biết rằng dung dịch rất loãng có thể coi như dung dịch lí tưởng và tuân theo định luật Raoult. Những tính chất của nó đều dựa trên cơ sở coi dung dịch loãng có tính chất giống các khí lí tưởng. Do đó, lí thuyết về dung dịch loãng được gọi là *thuyết khí của dung dịch* do Vant'Hoff đề xuất. Nhưng đối với dung dịch chất điện li ta thấy có một số hiện tượng bất thường sau đây :

1. Mặc dù dung dịch rất loãng nó vẫn không tuân theo định luật Raoult. Vì thế, có thể định nghĩa một cách khái quát : *Dung dịch điện li là dung dịch không tuân theo định luật Raoult.*

2. Trong dung dịch loãng, áp suất thẩm thấu π liên hệ với nồng độ C bởi hệ thức :

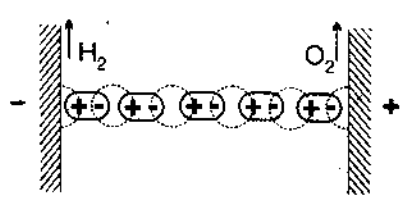
$$\pi = RTC \qquad (1.1)$$

Trong đó R là hằng số khí, T là nhiệt độ tuyệt đối. Đối với các dung dịch không điện li như dung dịch nước đường, phương trình trên phù hợp với kết quả thực nghiệm, còn đối với dung dịch chất điện li như dung dịch muối ăn, áp suất thẩm thấu lớn hơn giá trị lí thuyết tính theo phương trình (1.1), nghĩa là $\pi_{\text{thựcnghiệm}} = i\pi_{\text{lí thuyết}}$ với $i > 1$. Hệ số bổ chính i trong trường hợp này đặc trưng cho độ tương của dung dịch điện li và được Vant Hoff gọi là *hệ số đẳng trương*. $i > 1$ nghĩa là số hạt trong dung dịch điện li lớn hơn số hạt trong dung dịch không điện li nếu hai dung dịch có cùng nồng độ.

3. Độ tăng điểm sôi và độ hạ băng điểm của dung dịch điện li cũng khác so với dung dịch không điện li.

4. Điểm đặc trưng nhất của dung dịch điện li là *độ dẫn điện của nó rất cao* so với độ dẫn điện của dung dịch không điện li. Các dung dịch điện li còn được gọi là *chất dẫn điện loại hai* tức là chất dẫn điện ion để phân biệt với chất dẫn điện loại một là chất dẫn điện electron.

Để giải thích các hiện tượng trên, năm 1805 Grothus đã đưa ra mô hình phân hủy điện hóa học nước thành hiđro và oxi như sau : Các phân tử lưỡng cực nước được sắp xếp thành một dãy như hình 1.1.



Hình 1.1. Cơ chế dẫn điện theo Grothus.

Khi điện phân, đầu dương của lưỡng cực tiếp xúc với catôt bị ngắt ra tạo thành hiđro, còn đầu âm của lưỡng cực tiếp xúc với anôt cũng bị ngắt ra tạo thành oxi. Sau đó, đầu âm và đầu dương còn lại của hai phân tử lưỡng cực nước vừa bị phân đôi ở trên sẽ liên kết với cực ngược dấu của phân tử bên cạnh để tạo thành những lưỡng cực mới (vòng tròn chấm chấm, hình 1.1.).

Dưới tác dụng của điện trường, các lưỡng cực mới này quay đầu lại và quá trình lập lại như trên. Năm 1833, Faraday đã cho rằng chất điện li có khả năng phân li thành những tiểu phân mang điện (ion), nhưng theo Faraday, hiện tượng điện li chỉ xảy ra dưới tác dụng của điện trường. Chính các ion này là chất chuyển dòng điện ở trong dung dịch. Cuối cùng, năm 1887, Arrhenius đã đưa ra thuyết điện li với nội dung chủ yếu sau đây :

1) Các chất điện li có khả năng hòa tan trong dung môi phân cực. Khi hòa tan các chất này phân li thành các hạt có điện tích ngược dấu với nhau gọi là các ion. Sự phân li chất điện li thành các ion trong quá trình hòa tan được gọi là sự điện li.

Thí dụ : $HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$; $NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$.

Ion là các hạt tích điện dương và âm do các nguyên tử riêng biệt (thí dụ H^+, Cl^- ; Na^+) hoặc là các nhóm nguyên tử (thí dụ OH^-, CH_3COO^-...) tạo thành. Các ion trong dung dịch được coi như những quả cầu không tương tác với nhau và với dung môi.

2) *Các chất điện li thường không phân li hoàn toàn* trong quá trình hòa tan, nghĩa là không phải tất cả các phân tử chất điện li đều phân li mà chỉ một phần α nào đó của chúng phân li mà thôi. *α được gọi là độ phân li.* Độ phân li α là tỉ số giữa số phân tử n phân li thành ion và tổng số phân tử hòa tan N :

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

Do sự phân li, số hạt có mặt trong dung dịch tăng lên làm cho nồng độ hạt trong dung dịch tăng lên. Điều đó tất nhiên sẽ dẫn đến sự thay đổi độ giảm áp suất hơi, nhiệt độ sôi, nhiệt độ đông đặc và áp suất thẩm thấu.

Ta thử *tìm mối liên hệ giữa độ phân li α và hệ số đẳng trương i.* Nếu trong dung dịch có N mol chất điện li với độ phân li α thì số mol chất đã phân li thành ion là α N và số mol chất chưa phân li là $(1-\alpha)N$. Nếu mỗi phân tử phân li thành γ_+ cation và γ_- anion thì số mol cation trong dung dịch là $\gamma_+\alpha N$ và số mol anion là $\gamma_-\alpha N$. Tổng số mol các hạt có trong dung dịch là $\alpha N\gamma_+ + \alpha N\gamma_- + (1-\alpha)N = N[\alpha\ (\gamma_+ + \gamma_-) + 1 - \alpha]$. Như vậy, số mol các hạt trong dung dịch đã tăng lên $[\alpha\ (\gamma_+ + \gamma_-) + 1 - \alpha]$ lần, tức là hệ số đẳng trương i.

$$i = \alpha\ (\gamma_+ + \gamma_-) + 1 - \alpha$$

và kí hiệu b là số ion do một phân tử chất điện li phân li ra, tức là

$$b = \gamma_+ + \gamma_- \text{ thì } i = \alpha b + 1 - \alpha$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{b - 1}$$

do đó :

Nếu $\gamma_+ = \gamma_- = 1$ tức là $b = 2$ thì $i = 1 + \alpha$.

Nếu $\alpha = 0$ thì $i = 1$ ta có dung dịch không điện li.

Nếu $\alpha > 0$ thì $i > 1$ ta có dung dịch điện li.

Nếu $\alpha = 1$ thì $i = 2$ ta có dung dịch điện li hoàn toàn.

Dựa vào độ phân li α người ta phân biệt chất điện li mạnh và yếu :

- Nếu $\alpha = 0$ thì $i = 1$ dung dịch không điện li.

- Nếu $\alpha \to 0{,}5$ ta có dung dịch chất điện li yếu. Đa số axit và bazơ là chất điện li yếu.

- Nếu $\alpha \to 1$ ($i \to 2$) ta có dung dịch chất điện li mạnh. Đa số muối là chất điện li mạnh, trừ các muối $ZnCl_2$, ZnI_2, $CdCl_2$, CdI_2, $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$ và $Fe(CNS)_3$. Một số axit như HNO_3, HBr, HI và H_2SO_4 loãng, $HMnO_4$, $HClO_4$ và một số bazơ (kiềm và kiềm thổ) là những chất điện li mạnh.

3) *Sự điện li là một phản ứng hóa học* và tuân theo định luật tác dụng khối lượng như mọi phản ứng khác. Giữa các phân tử và ion có một cân bằng nhiệt động :

$$M_{\gamma_+}A_{\gamma_-} \rightleftharpoons \gamma_+ . M^+ + \gamma_- . A^-$$

$$C \qquad C_{M^+} \qquad C_{A^-} .$$

Theo thuyết Arrhenius, hằng số điện li K bằng :

$$K = \frac{C_{M^+}^{\gamma_+} . C_{A^-}^{\gamma_-}}{C} \qquad (1.2)$$

Cho N mol chất tan vào một thể tích V.

Nếu độ phân li là α thì số mol bị phân li là $n = \alpha N$ (mol), số mol cation là $\alpha N\gamma_+$, số mol anion là $\alpha N\gamma_-$. Từ đó suy ra nồng độ cation là :

$$C_{M^+} = \frac{\alpha N\gamma_+}{V}$$

nồng độ anion là :

$$C_{A^-} = \frac{\alpha N\gamma_-}{V}$$

Số mol chất chưa phân li là : $N - \alpha N = (1 - \alpha)N$

Nồng độ chất chưa phân li là :

$$C = \frac{(1 - \alpha)N}{V}$$

Thay C_{M^+} , C_{A^-} vào biểu thức (1.2) ta được :

$$K = \frac{N^{\gamma_+ + \gamma_- - 1} . \gamma_+^{\gamma_+} . \gamma_-^{\gamma_-} . \alpha^{\gamma_+ + \gamma_-}}{(1 - \alpha)V^{\gamma_+ + \gamma_- - 1}} \qquad (1.3)$$

Công thức (1.3) là công thức tổng quát Ostwald.

Nếu $\gamma_+ = \gamma_- = 1$, ta được :

$$K = \frac{\alpha^2 N}{(1 - \alpha)V} \qquad (1.4)$$

nhưng vì $N/V = C$ là nồng độ chất tan nên ta có thể viết :

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \qquad (1.5)$$

Theo thuyết Arrhenius, K là hằng số đặc trưng cho khả năng phân li của chất điện li ở nhiệt độ không đổi. Công thức (1.5) là công thức pha loãng Ostwald. Nếu $K \to \infty$ thì $\alpha \to 1$ nghĩa là chất điện li bị phân li hoàn toàn.

Dựa vào thuyết Arrhenius, người ta có thể định nghĩa axit và bazơ như sau : *Axit là hợp chất phân li trong dung dịch thành ion hiđro và gốc axit :*

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

Bazơ là hợp chất phân li trong dung dịch thành anion hiđroxyl và cation kim loại hoặc cation gốc hữu cơ :

$$MOH \rightleftharpoons M^+ + OH^-$$

Những hợp chất vừa có tính axit vừa có tính bazơ được gọi là chất điện li lưỡng tính, ví dụ các axit amin béo NH_2RCOOH. Trong dung dịch nước của các axit amin béo có quá trình ion hóa nội phân tử chuyển phân tử thành ion lưỡng tính :

$$NH_2RCOOH \rightleftharpoons {}^+NH_3RCOO^-$$

Khi thêm axit mạnh vào ta được :

$${}^+NH_3RCOO^- + H^+ \rightleftharpoons {}^+NH_3RCOOH$$

Khi thêm bazơ mạnh vào ta được :

$${}^+NH_3RCOO^- + OH^- \rightleftharpoons NH_2RCOO^- + H_2O$$

Như vậy, tính chất của các axit amin này được quyết định bởi các nhóm $-COO^-$ và $-NH_3^+$. Ta kí hiệu ion lưỡng tính là RH_2^+, anion tạo thành trong môi trường kiềm là R^-. Cân bằng ion trong dung dịch chất lưỡng tính có thể biểu diễn như sau :

$$RH_2^+ \rightleftharpoons H^+ + RH^{\pm} \; ; \; RH^{\pm} \rightleftharpoons H^+ + R^-$$

Nhược điểm của thuyết điện li : Thuyết Arrhenius, tuy thu được nhiều kết quả nhưng có một số nhược điểm. Ví dụ khi xác định độ phân li α bằng các phương pháp khác nhau người ta thu được những kết quả không giống nhau.

Chẳng hạn có sự khác nhau về độ phân li α đo bằng phương pháp độ dẫn điện và độ phân li α đo bằng phương pháp sức điện động như sau :

C_{HCl}, mol/l		0,003	0,08	0,30
α	đo theo độ dẫn điện	0,986	0,957	0,903
	đo theo SĐĐ	0,990	0,880	0,773

Hằng số cân bằng K thực tế không phải là một đại lượng cố định như theo thuyết Arrhenius, mà thay đổi theo nồng độ chất điện li.

Nguyên nhân của những sự sai lệch trên đây là do :

1) Thuyết Arrhenius đã bỏ qua tương tác giữa ion và dung môi phân cực, nghĩa là bỏ qua tương tác ion – lưỡng cực. Nếu không tính đến tương tác này ta không thể giải thích được quá trình tạo ion và độ bền vững các hệ ion.

2) Thuyết Arrhenius đã bỏ qua tương tác giữa các ion với nhau.

§2. Sự sonvat hóa ion

1. Năng lượng mạng lưới tinh thể. Năng lượng sonvat hóa

Khi hòa tan một chất vào dung môi ta thu được hiệu ứng nhiệt gọi là *nhiệt hòa tan*. Nhiệt hòa tan có thể dương hoặc âm phụ thuộc vào năng lượng liên kết của mạng

lưới tinh thể hay phân tử. Có nhiều chất ở trạng thái rắn có cấu trúc ion. Chúng liên kết với nhau khá bền vững nhờ năng lượng mạng lưới tinh thể. Nhưng khi đi vào dung dịch các ion này có thể chuyển động tương đối tự do. Điều đó chứng tỏ rằng khi hòa tan đã xảy ra quá trình phá hủy mạng lưới tinh thể đồng thời tạo ra liên kết mới giữa các ion và các phân tử dung môi. Tương tác giữa chất tan và dung môi được gọi là sự *sonvat hóa* (nếu dung môi là nước thì gọi là sự *hiđrat hóa*).

Quá trình hòa tan bao gồm hai giai đoạn : giai đoạn phá hủy mạng lưới tinh thể (hay liên kết phân tử) và giai đoạn sonvat hóa ion. Do đó, nhiệt hòa tan là tổng của hai hiệu ứng nhiệt : *nhiệt phá hủy mạng lưới tinh thể và nhiệt sonvat hóa.* Hiệu ứng đầu là âm, còn hiệu ứng sau là dương. Nếu hiệu ứng đầu lớn hơn hiệu ứng sau về giá trị tuyệt đối thì nhiệt hòa tan sẽ âm. Ngược lại, nếu giá trị tuyệt đối của hiệu ứng đầu nhỏ hơn giá trị tuyệt đối của hiệu ứng sau thì nhiệt hòa tan sẽ dương. Đối với chất có cấu trúc phân tử thì hiệu ứng đầu là năng lượng phá hủy liên kết trong phân tử.

Quá trình sonvat hóa được coi như một phản ứng hóa học giữa chất tan và dung môi. Khi hòa tan chất điện li MA vào nước ta được các ion M^{z+} và A^{z-}. Có thể viết quá trình sonvat hóa các ion đó như sau :

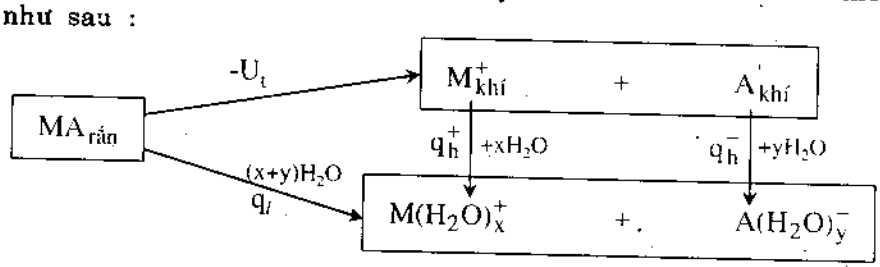
$$MA + (x + y)\ H_2O \rightleftharpoons M(H_2O)_x^{z+} + A(H_2O)_y^{z-}$$

Nói chung, năng lượng mạng lưới và năng lượng lưới sonvat hóa không đo được trực tiếp bằng thực nghiệm mà thường được xác định gián tiếp. Haber và Born là những người đầu tiên tính nhiệt sonvat hóa theo phương pháp chu trình dựa trên định luật Hess về nhiệt hóa học.

Ta hãy khảo sát quá trình hòa tan một mol chất điện li MA, quá trình có thể tưởng tượng đi theo hai con đường khác nhau :

Theo con đường thứ nhất trước hết các phân tử MA phân li thành những ion M^+ và A^- ở trạng thái khí. Quá trình này đòi hỏi phải tiêu tốn một năng lượng bằng năng lượng mạng lưới tinh thể U_t. Sau đó cho các ion này vào nước, chúng được hiđrat hóa. Quá trình này giải phóng ra năng lượng, đó là nhiệt hiđrat hóa q_h.

Theo con đường thứ hai MA được hòa tan trực tiếp trong nước. Quá trình này kèm theo một hiệu ứng nhiệt, đó là nhiệt hòa tan q_l. Quá trình hòa tan có thể biểu diễn bằng sơ đồ như sau :



Theo định luật Hess ta có :

$$q_l = -U_t + \underbrace{q_h^+ + q_h^-}_{q_h} = -U_t + q_h$$

hay :

$$q_h = q_l + U_t$$

Nhiệt hòa tan q_l có thể đo trực tiếp bằng thực nghiệm. U_t được tính theo phương trình Born :

$$U_t = N\,\frac{K_M \cdot z^2 \cdot e^2}{r_o}\left(\frac{n-1}{n}\right)$$

trong đó N – số Avogadro, K_M – hằng số Madelung, r_o – khoảng cách cân bằng giữa các ion ngược dấu ở trong mạng lưới, $r_o = r^+ + r^-$ (r^+ và r^- là bán kính của cation và anion tương ứng), n – đại lượng đặc trưng cho lực đẩy, thường có giá trị trong khoảng 5 – 12.

Như vậy, nếu tính được U_t, đo được q_l ta tính được nhiệt hiđrat hóa q_h, U_t cũng có thể tính theo công thức thực nghiệm của Kapustinski nhưng kém chính xác hơn công thức Born :

$$U_t = 256{,}1\gamma \frac{z_+ + z_-}{r_+ + r_-}$$

và

$$U_t = 287{,}3\gamma \frac{z_+ + z_-}{r_+ + r_-}\left(1 - \frac{0{,}345}{r_+ + r_-}\right)$$

trong đó γ là số ion trong một phân tử chất tan.

2. Nhiệt hiđrat hóa của các ion

Hiện tượng sonvat hóa được nghiên cứu nhiều trong dung môi nước. Vì vậy ở đây ta đi sâu nghiên cứu quá trình hiđrat hóa. Các công trình nghiên cứu cho thấy nhiệt hiđrat hóa của một chất điện li là tổng nhiệt hiđrat hóa của các ion tạo nên chất đó. Nhiệt hiđrat hóa ion phụ thuộc vào kích thước, hóa trị và nhiều tính chất khác nữa của ion. Bằng thực nghiệm người ta thấy rằng : Hiệu số nhiệt hiđrat hóa của các chất điện li cùng chung một loại ion hầu như không đổi.

Thí dụ : $q_{h(LiCl)} - q_{h(NaCl)} \approx q_{h(LiF)} - q_{h(NaF)}$

$q_{h(NaCl)} - q_{h(NaF)} \approx q_{h(LiCl)} - q_{h(LiF)}$

Điều này có thể giải thích được, nếu ta viết :

$$q_{h(LiCl)} = q_{h(Li^+)} + q_{h(Cl^-)} \text{ v.v.}$$

Từ đó ta có : $q_{h(LiCl)} - q_{h(NaCl)} = [q_{h(Li^+)} + q_{h(Cl^-)}] - [q_{h(Na^+)} + q_{h(Cl^-)}]$

$$= q_{h(Li^+)} + q_{h(Cl^-)} - q_{h(Na^+)} - q_{h(Cl^-)} = q_{h(Li^+)} - q_{h(Na^+)}$$

Cũng tương tự như trên ta có :

$$q_{h(LiF)} - q_{h(NaF)} = q_{h(Li^+)} - q_{h(Na^+)}$$

Vì vậy : $q_{h(LiCl)} - q_{h(NaCl)} = q_{h(LiF)} - q_{h(NaF)}$

Trong thực nghiệm, khi đo nhiệt hiđrat hóa của các hiđroxit kim loại kiềm, nếu giả thiết nhiệt hiđrat hóa của ion xezi bằng không thì năng lượng hiđrat hóa của các ion tăng theo dãy sau đây :

Ion	Cs^+	K^+	Na^+	Li^+
r (Å)	1,65	1,33	0,98	0,68
q_h (kcal/mol)	0,00	14	34	60

Khi xác định nhiệt hiđrat hóa các halogenua của một kim loại nào đó, thí dụ liti, và giả thiết nhiệt hiđrat hóa của anion I^- bằng không, ta thấy q_h của các ion cũng tăng theo dãy sau đây :

Ion	I^-	Br^-	Cl^-	F^-
r(Å)	2,2	1,96	1,81	1,33
q_h (kcal/mol)	0,00	11	18	37

Qua các số liệu thực nghiệm trên ta thấy nhiệt hiđrat hóa của các ion tăng khi bán kính ion giảm, nói cách khác, nhiệt hiđrat hóa tỉ lệ nghịch với bán kính ion. Ngoài ra nhiệt hiđrat hóa tăng khi hóa trị của các ion tăng như qua thí dụ các clorua kim loại sau đây :

Hợp chất	LiCl	$MgCl_2$	$AlCl_3$
Hóa trị cation	1	2	3
1/z q_h (kcal/dlg)	210	318	459

Các phương pháp xác định nhiệt hiđrat hóa ion :

1) *Phương pháp Mitchenko (1947).*

Phương pháp này dựa trên giả thiết của Bernal và Fowler cho rằng nhiệt hiđrat hóa của các ion K^+ và F^- bằng nhau vì 2 ion này có hóa trị bằng nhau và bán kính ion như nhau ($r_{K^+} \approx r_{F^-} = 1,33$ Å). Do đó nhiệt hiđrat hóa của muối ion bằng một nửa nhiệt hiđrat hóa của muối KF. Tuy nhiên phương pháp này chưa chú ý đến tính ưa lưu mạnh hơn của anion ; do kết quả đó mà nhiệt hiđrat hóa của anion F^- phải lớn hơn nhiệt hiđrat hóa của cation K^+. Mitchenko cho rằng nhiệt hiđrat hóa của Cs^+ và I^- là bằng nhau mặc dù hai ion này có bán kính khác nhau. Bán kính ion I^- lớn hơn bán kính ion Cs^+ là 0,55 Å. Theo như Mitchenko thì bán kính lớn của ion I^- sẽ được bù bằng tính ưa lưu mạnh của nó. Các phân tử nước do sự bất đối xứng các đipôn (lưỡng cực) của chúng, có thể đến gần anion hơn là cation. Anion I^- có bán kính thực 2,2 Å, có hóa trị -1, không có khả năng hiđrat hóa, trong khi đó Cs^+ có bán kính thực 1,65 Å nên có khả năng hút nước mạnh hơn : bán kính hiệu dụng của ion Cs^+ là tổng bán kính thực của ion Cs^+ và bán kính thực của nước :

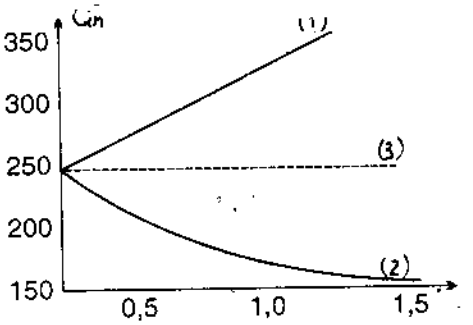
$$r_{hd(Cs^+)} = r_{Cs^+} + r_{nước} = 1,65Å + 0,625Å = 2,275Å$$

Nhiệt hiđrat hóa của anion I^- và cation Cs^+ bằng nhau vì bán kính hiệu dụng của chúng bằng nhau.

2) Phương pháp Izomailop (1960).

N. A. Izomailop dùng phương pháp ngoại suy trên cơ sở sự phụ thuộc nhiệt hiđrat hóa vào bán kính ion. Khi biết được nhiệt hiđrat hóa tổng số của các ion tạo thành hợp chất đã cho và biết hiệu nhiệt hiđrat hóa đối với các ion cùng dấu ta có thể xác định được nhiệt hiđrát hóa của từng loại ion. Vì khi tăng bán kính ion lên (hay khi giảm đại lượng nghịch đảo $\frac{1}{r}$ của nó) nhiệt hiđrat hóa sẽ dẫn tới không. Trong trường hợp đó nhiệt hiđrat hóa của các chất điện giải có cùng một cation M^+ và có các anion A^- khác nhau sẽ dẫn đến nhiệt hiđrat hóa của cation M^+.

$$\lim_{r_{A_i^-} \to \infty} [Q_h(MA)] \to Q_h(M^+)$$



Hình 2.1. Đồ thị xác định nhiệt hiđrat hóa của ion H^+ (theo Izomailop).
Đường 1 : Sự thay đổi nhiệt hiđrat hóa tổng cộng của axit phụ thuộc vào bán kính anion.
Đường 2 : Sự thay đổi hiệu nhiệt hiđrat hóa của axit phụ thuộc vào bán kính cation.
Đường 3 : Đường trung bình của tổng và hiệu nhiệt hiđrat hóa.

Hiệu nhiệt hiđrát của 2 cation cũng sẽ tiến đến giới hạn đó, nếu bán kính của một cation tăng lên.

$$\lim_{r_{M_2} \to \infty} [Q_h(M_1^+) - Q_h(M_2^+)] \to Q_h(M_1^+)$$

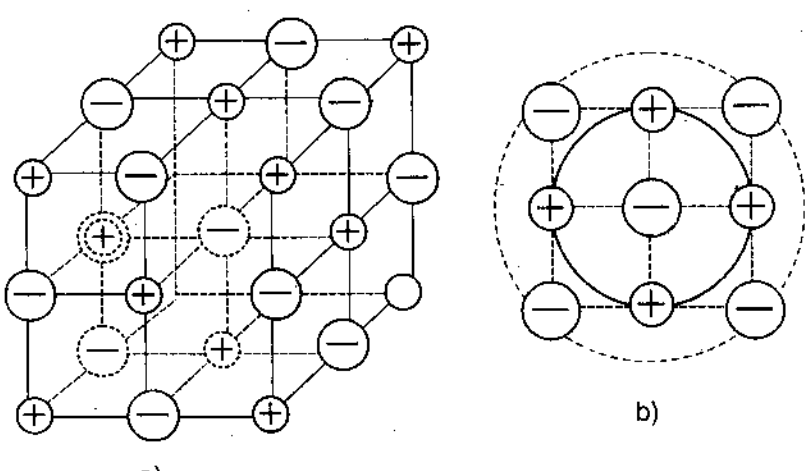
Như vậy nếu đặt trong cùng một đồ thị $[Q_h(M_1^+) + Q_h(A_i^-)]$ và $[Q_h(M_1^+) - Q_h(M_2^+)]$ và ngoại suy đường cong đến $\frac{1}{r} = 0$ thì đoạn bị cắt trên trục tung là tương ứng với $Q_h(M_1^+)$. Giá trị trung bình của tổng và hiệu nhiệt hiđrat hóa cũng tiến đến giới hạn đó.

Những kết quả thu được của Izomailop và của Mitchenko là tương đối phù hợp với nhau, mặc dầu hai phương pháp là hoàn toàn khác nhau.

§3. Thuyết Debye – Hückel

1. Mẫu dung dịch của Arrhenius

Theo thuyết Arrhenius, dung dịch điện li được coi như một hệ lí tưởng. Các ion trong dung dịch phân bố hỗn loạn, lực tương tác giữa các ion bằng không, nồng độ ion trong dung dịch bằng hoạt độ của nó, nghĩa là hệ số hoạt độ bằng đơn vị. Nhưng những giả thiết trên không phù hợp với thực nghiệm. Năm 1918, nhà bác học Ấn độ Ghosh đã giải thích bản chất của dung dịch điện li. Theo Ghosh, các ion trong dung dịch cũng phân bố một cách trật tự như trong mạng lưới tinh thể chất rắn. Sự khác nhau giữa dung dịch điện li và chất rắn có mạng lưới tinh thể ion chỉ là khoảng cách giữa các ion. Khoảng cách giữa hai ion trong mạng lưới tinh thể ion nhỏ hơn rất nhiều

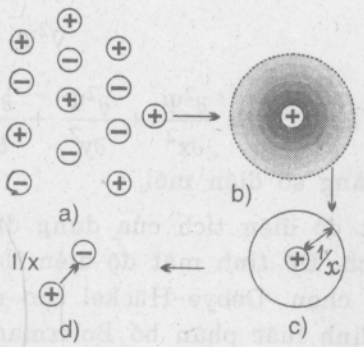


Hình 3.1. Mẫu dung dịch điện li theo Ghosh :
a. Theo không gian, b. Theo mặt phẳng.

khoảng cách giữa hai ion ở trong dung dịch (hình 3.1). Khoảng không gian giữa các ion được các phân tử dung môi lấp đầy. Sự khảo sát dung dịch điện li bằng phương pháp tia X đã phủ nhận mô hình Ghosh.

2. Mẫu dung dịch điện li của Debye-Hückel và thuyết tương tác ion

Năm 1923, Debye-Hückel đã hoàn thiện thuyết Ghosh. Theo Debye-Hückel, các ion trong dung dịch còn tham gia chuyển động nhiệt. Các phân tử dung môi lưỡng cực cũng tham gia chuyển động nhiệt. Trong mô hình của mình, Debye-Hückel đã chọn một ion bất kì làm ion trung tâm. Ở gần ion trung tâm, xác suất tìm thấy các ion ngược dấu với ion đó lớn hơn xác suất tìm thấy các ion cùng dấu. Ở khoảng cách xa ion trung tâm, xác suất tìm thấy các ion cùng dấu với ion đó sẽ lớn hơn (hình 3.1.b). Debye-Hückel đã đưa ra khái niệm về lớp khí quyển ion. Xung quanh ion trung tâm có một lớp khí quyển ion trái dấu với nó bao bọc (xem hình 3.2). Chúng ta hãy khảo sát sự hình thành lớp khí quyển ion. Chọn một ion dương bất kì làm ion trung tâm. Trong một khoảng thời gian nào đó, trong thể tích dV ở cách ion trung tâm một khoảng r có một số lớn ion dương và âm đi vào và đi ra.



Hình 3.2. Sự phân bố điện tích trong lớp khí quyển.

Vì ion trung tâm là ion dương nên các ion dương khác bị nó đẩy ra xa hơn, còn các ion âm thì bị hút lại gần. Do đó, sau thời gian t, số ion âm trong đơn vị thể tích này sẽ lớn hơn số ion dương, nghĩa là trong thể tích dV sẽ dư điện tích âm. Việc chọn thể tích dV xung quanh ion trung tâm là tùy ý. Có thể chọn một điểm bất kì trong không gian tương đối gần với ion trung tâm. Như vậy, xung quanh mỗi ion trung tâm hình thành một đám mây ion (còn gọi là khí quyển ion) có điện tích ngược dấu với ion đó.

Mặt khác, các ion trong dung dịch đều là bình đẳng nên ion nào cũng có thể được chọn làm ion trung tâm và ion nào cũng có một khí quyển ion ngược dấu bao bọc. Mỗi điểm trong dung dịch đều chịu sự tương tác của tất cả các ion. Sự hình thành khí quyển ion tạo nên trong thể tích dV được chọn một mật độ điện tích trung bình và một thế nào đó. Khoảng cách r càng lớn thì mật độ điện tích trong đơn vị thể tích càng bé vì lực tĩnh điện tỉ lệ nghịch với bình phương khoảng cách.

Thế Ψ của điện trường xung quanh ion trung tâm bao gồm thế Ψ_o của ion trung tâm và thế Ψ_a của khí quyển ion :

$$\Psi = \Psi_a + \Psi_o$$

Ta lần lượt xét các giá trị thế này. Trước hết, ta khảo sát sự phân bố các ion xung quanh ion trung tâm trong môi trường có hằng số điện môi ε. Giả thiết cation có điện tích $z_i e$. Xung quanh ion đó có một điện trường đối xứng cầu. Theo định luật Coulomb, thế của điện trường là năng lượng chuyển một điện tích dương từ khoảng cách vô tận đến trung tâm :

$$\Psi_o = -\int_{\infty}^{r} f dr = -\int_{\infty}^{r} \frac{z_i e}{\varepsilon r^2} dr = \frac{z_i e}{\varepsilon r} \qquad (3.1)$$

Trong đó $f = \dfrac{z_i e}{\varepsilon r^2}$ là cường độ trường.

Bây giờ ta tìm thế Ψ tại một điểm bất kì trong không gian xung quanh ion trung tâm. Thế này được xác định bằng mật độ điện tích ở điểm đã cho và được tạo nên bởi ion trung tâm và bởi khí quyển ion. Giữa thế điện trường và mật độ điện tích liên hệ với nhau theo công thức Poisson :

$$\nabla^2\Psi = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\rho \qquad (3.2)$$

Trong đó $\nabla^2\Psi = \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}$, dấu ∇^2 là toán tử Laplace, ρ là mật độ điện tích, ε là hằng số điện môi.

Mật độ điện tích của dung dịch là tổng điện tích dương và âm trong một đơn vị thể tích. Để tính mật độ điện tích, trước hết, tính số ion dương và âm trong thể tích dV đã chọn. Debye–Hückel cho rằng sự phân bố ion xung quanh ion trung tâm tuân theo định luật phân bố Boltzmann. Số ion dương trong thể tích dV là :

$$dn_+ = n_+ \cdot \exp\left(-\frac{ez_+\Psi}{kT}\right) \cdot dV$$

Và số ion âm : $$dn_- = n_- \cdot \exp\left(+\frac{ez_-\Psi}{kT}\right) \cdot dV$$

Trong đó n_+, n_- là số ion trung bình của cation và anion trong một đơn vị thể tích (cm^3) ; k – hằng số Boltzmann ; T – nhiệt độ tuyệt đối.

Mật độ điện tích bằng :

$$\rho = ez_- n_- \exp\left(\frac{ez_-\Psi}{kT}\right) - ez_+ n_+ \exp\left(-\frac{ez_+\Psi}{kT}\right)$$

Tổng quát, đối với tất cả các loại ion trong dung dịch ta có :

$$\rho = \sum ez_i n_i \exp\left(-\frac{ez_i\Psi}{kT}\right) \qquad (3.3)$$

Thay giá trị ρ vào phương trình (3.2) ở trên ta có :

$$\nabla^2\Psi = -\frac{4\pi e}{\varepsilon}\sum z_i n_i \exp\left(-\frac{ez_i\Psi}{kT}\right) \qquad (3.4)$$

Phương trình (3.4) này là cơ sở của thuyết Debye–Hückel. Tuy nhiên, trong khi giải phương trình, tác giả đã chấp nhận một số giả thiết :

1) Bỏ qua tương tác giữa dung môi và chất tan, coi ε = const trong quá trình tạo thành dung dịch.

2) Khi áp dụng định luật phân bố Boltzmann xem ion như điện tích điểm, tức là bỏ qua kích thước ion.

3) Ngoài ra, để giải phương trình (3.4), cần khai triển hàm số mũ ở vế phải phương trình :

$$\exp\left(-\frac{ez_i\Psi}{kT}\right) = 1 - \frac{z_i e\Psi}{1!kT} + \frac{1}{2!}\cdot\left(\frac{z_i e\Psi}{kT}\right)^2 - \frac{1}{3!}\left(\frac{z_i e\Psi}{kT}\right)^3 + \ldots$$

Nếu năng lượng tĩnh điện $ez_i\Psi$ bé hơn nhiều năng lượng chuyển động nhiệt ($ez_i\Psi \ll kT$), ta có thể bỏ qua các số hạng từ số hạng thứ 3 trở đi vì chúng rất bé so với 2

số hạng đầu. Giả thiết này là đúng trong trường hợp nhiệt độ tương đối cao và dung dịch tương đối loãng. Lúc đó, mật độ điện tích có thể viết :

$$\rho = \sum ez_i n_i - \frac{e^2}{kT} \sum z_i^2 n_i \Psi$$

Theo định luật trung hòa điện, số hạng đầu ở vế phải của phương trình trên bằng không. Do đó :

$$\rho = -\frac{e^2}{kT} \sum z_i^2 n_i \Psi \qquad (3.3a)$$

Đặt giá trị này vào phương trình (3.2), ta có :

$$\nabla^2 \psi = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon kT} \sum z_i^2 n_i \Psi$$

hay

$$\nabla^2 \Psi = \chi^2 \Psi \qquad (3.5)$$

Trong đó :

$$\chi = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{\varepsilon kT} \sum z_i^2 n_i} \qquad (3.6)$$

Đại lượng nghịch đảo của χ có thứ nguyên cm, nên được gọi là bán kính khí quyển ion. Vì điện trường xung quanh ion là đối xứng cầu nên ta có thể thay tọa độ vuông góc bằng tọa độ cầu. Lúc này Ψ chỉ còn phụ thuộc vào bán kính r. Trong trường hợp đó, phương trình (3.5) có thể viết lại :

$$\nabla \Psi = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \cdot \frac{d\Psi}{dr} \right) = \chi^2 \Psi$$

Giải phương trình này ta được :

$$\Psi = A_1 \frac{e^{-\chi r}}{r} + A_2 \frac{e^{\chi r}}{r} \qquad (3.7)$$

Ta có thể xác định A_1 và A_2 theo điều kiện biên của bài toán. Khi $r \to \infty$, $\Psi \to 0$, do đó $A_2 = 0$. Để xác định A_1 ta phải giả thiết dung dịch rất loãng, lúc đó khoảng cách giữa các ion là khá lớn, ở khoảng cách rất gần ion trung tâm $r \to 0$, thế được xác định bằng điện tích ion trung tâm, nghĩa là :

$$\Psi_{r \to 0} = \Psi_o = \frac{z_i e}{\varepsilon r}$$

Trong trường hợp đó, ta có : $\Psi_{r \to 0} = A_1 \frac{e^{-\chi r}}{r} = \frac{z_i e}{\varepsilon r}$

Từ đó, ta xác định được A_1 : $A_1 = \frac{z_i e}{\varepsilon}$

Như vậy, ta tìm được giá trị của Ψ :

$$\Psi = \frac{z_i e}{\varepsilon} \cdot \frac{e^{-\chi r}}{r}$$

Bây giờ ta xác định thế Ψ_a của khí quyển ion :

$$\Psi_a = \Psi - \Psi_o = \frac{z_i e \cdot e^{-\chi r}}{\varepsilon r} - \frac{z_i e}{\varepsilon r} = \frac{z_i e}{\varepsilon} \left(\frac{e^{-\chi r} - 1}{r} \right) \qquad (3.7a)$$

Để làm rõ ý nghĩa của χ trong các công thức trên ta xét thế Ψ_a của khí quyển ion khi $r \to 0$, nghĩa là tại một điểm rất gần ion trung tâm, áp dụng quy tắc Hopital vào phương trình (3.7a) khi $r \to 0$ thì $e^{-\chi r} - 1 \approx -\chi r$ ta có :

$$\Psi_{a(r \to 0)} = -\frac{z_i e \chi}{\varepsilon} = -\frac{z_i e}{\varepsilon \cdot 1/\chi}$$

So sánh với phương trình (3.1) :

$$\Psi_o = \frac{z_i e}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{r}$$

ta thấy giữa r và $1/\chi$ có thứ nguyên độ dài (r) đặc trưng cho một khoảng cách nào đó và được coi là bán kính của khí quyển ion. Tuy nhiên, không nên hiểu đại lượng này một cách máy móc như bán kính của một hình cầu và xa hơn bán kính này ion trung tâm không tác dụng nữa. Biết $1/\chi$ ta có thể tính được thế năng của ion, công tạo thành dung dịch, hệ số hoạt độ của dung dịch v.v... Từ (3.6) ta có thể viết biểu thức của bán kính khí quyển ion như sau :

$$\frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{8\pi e^2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1/2 \sum z_i^2 n_i}}$$

Nếu thay n_i bằng C_i (nồng độ mol/lit), ta có :

$$\frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{\varepsilon kT \cdot 1000}{8\pi e^2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1/2 \sum z_i^2 C_i}}$$

hay :

$$\frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{1000k}{8\pi e^2 N}} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon T}{I}} \qquad (3.8)$$

Trong đó I là lực ion :

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 C_i \qquad (3.9)$$

Thay $k = 1{,}38.10^{-16}$ ec/K, $e = 4{,}8.10^{-10}$ đơn vị tĩnh điện, $N = 6{,}023.10^{23}$, $\pi = 3{,}1416$ ta được :

$$\frac{1}{\chi} = 1{,}988 \cdot 10^{-10} \sqrt{\frac{\varepsilon T}{I}} \text{ (cm)}$$

Qua phương trình trên ta thấy $1/\chi$ phụ thuộc vào nhiệt độ và hằng số điện môi của dung môi. Trong dung dịch nước ở 18°C, $\varepsilon = 81{,}3$, nếu nồng độ dung dịch C = 0,01 thì bán kính khí quyển ion $1/\chi = 25.10^{-8} \div 100.10^{-8}$cm.

Theo thuyết gần đúng của Debye–Hückel, năng lượng tương tác giữa các ion là năng lượng tĩnh điện. Ta biết rằng năng lượng tích điện một ion từ điện tích 0 đến điện tích q trong trường Ψ' nào đó bằng :

$$\int_0^q \Psi' dq = -\frac{1}{C} \int_0^q q dq = \frac{1}{2C} q = \frac{1}{2} q\Psi' \qquad (3.10)$$

Trong đó C là điện dung và $q = C\,\Psi'$.

Trong trường hợp đang khảo sát, $\Psi = \Psi_{a(r \to 0)}$ (thế của khí quyển ion ở sát ion trung tâm) và $q = z_i e$ (điện tích của ion trung tâm). Thay vào phương trình (3.10), ta được năng lượng tương tác của ion trung tâm với khí quyển ion :

$$g_i^* = \frac{1}{2} ez_i \left[-\frac{ez_i}{\varepsilon} \chi \right] = -\frac{1}{2} \frac{e^2 z_i^2}{\varepsilon} \chi \qquad (3.10a)$$

Đó chính là năng lượng tạo thành một đơn vị thể tích dung dịch điện li.

3. Tính hệ số hoạt độ của dung dịch điện li dựa vào thuyết Debye-Hückel

Hệ số hoạt độ đặc trưng cho sự sai lệch giữa dung dịch thực và dung dịch lí tưởng. Ta biết rằng đại lượng dư của thế nhiệt động đặc trưng cho năng lượng tương tác giữa các phần tử trong dung dịch thực là :

$$G = \overline{G} + G^*$$

Trong đó G là thế nhiệt động của dung dịch thực, $\overline{G}$ là thế nhiệt động của dung dịch lí tưởng, G^* – thế nhiệt động dư của dung dịch thực so với dung dịch lí tưởng. Lấy đạo hàm theo n_i ta được :

$$\underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j}}_{\mu_i} = \underbrace{\left(\frac{\partial \overline{G}}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j}}_{\overline{\mu}_i} + \underbrace{\left(\frac{\partial G^*}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j}}_{g_i^*} \qquad (a)$$

hay $$\mu_i = \overline{\mu}_i + g_i^*$$

trong đó μ_i, $\overline{\mu}_i$ là hóa thế của cấu tử i trong dung dịch thực và trong dung dịch lí tưởng, còn g_i^* là năng lượng tương tác riêng phần của cấu tử i. Mặt khác, đối với dung dịch lí tưởng ta có :

$$\overline{\mu}_{i_+} = \mu_i^\circ + kT\ln C_i \qquad (b)$$

Trong đó k là hằng số Boltzmann (hằng số khí đối với 1 mol chất), $k = \frac{R}{N} = 1{,}38044.10^{-16}$ erg (N là số Avogađro).

Đối với dung dịch thực ta có : $\mu_i = \mu_i^\circ + kT\ln a_i$

Vì $a_i = f_i C_i$ (f_i là hệ số hoạt độ của cấu tử i), nên đối với dung dịch thực, ta có thể viết :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + kT\ln a_i = \mu_i^\circ + kT\ln f_i C_i \qquad (c)$$

So sánh (b) và (c) ta thấy :

$$\mu_i = \overline{\mu}_i + kT\ln f_i \qquad (d)$$

So sánh (d) với (a) ta thấy : $g_i^* = kT\ln f_i$

Thay g_i^* từ công thức (3.10a) vào phương trình này, ta được :

$$\ln f_i = -\frac{e^2 z_i^2}{2\varepsilon kT}\chi \qquad (3.11)$$

Thay giá trị của χ từ phương trình (3.8) vào (3.11) ta được :

$$\ln f_i = -\frac{e^3 z_i^2}{(\varepsilon kT)^{3/2}}\sqrt{\frac{2\pi N}{1000}\cdot I} \qquad (3.12)$$

Nói chung, người ta không xác định được hệ số hoạt độ của từng loại ion riêng biệt mà chỉ xác định được hệ số hoạt độ trung bình của các ion trong một dung dịch nào đó. Hệ số hoạt độ trung bình $f_\pm$ có thể tính theo công thức :

$$f_\pm = \left(f_+^{\gamma_+} \cdot f_-^{\gamma_-}\right)^{\frac{1}{\gamma_+ + \gamma_-}} \qquad (3.13)$$

hay : $$\ln f_{\pm} = \frac{\gamma_+ \ln f_+ + \gamma_- \ln f_-}{\gamma_+ + \gamma_-} = \frac{1}{\gamma}\sum \gamma_i \ln f_i \qquad (3.14)$$

Ở đây $\gamma = \gamma_+ + \gamma_- = \sum \gamma_i$ là tổng số ion do một phân tử phân li. Thay $\ln f_i$ từ (3.12) vào (3.14) ta được :

$$\ln f_{\pm} = -\frac{1}{\gamma}\sum \gamma_i \frac{e^3 z_i^2}{(\varepsilon kT)^{3/2}} \cdot \sqrt{\frac{2\pi N}{1000} \cdot I} =$$

$$= -\frac{1}{\gamma}\sum \gamma_i \cdot e^3 z_i^2 \left[\frac{2\pi N}{1000(\varepsilon kT)^3} \times (1/2 \sum z_i^2 C_i)\right]^{1/2} \qquad (3.15)$$

Kết hợp các hằng số và chuyển sang dạng logarit thập phân, công thức (3.12) có thể viết ở dạng rút gọn :

$$\lg f_i = -z_i^2 h \sqrt{I} \qquad (3.16)$$

Trong đó :

$$h = \frac{e^3}{(\varepsilon kT)^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\frac{2\pi N}{1000}} = \frac{(1{,}6022 . 10^{-19})^3 . (2 . 6{,}023 . 10^{23} . 3{,}1416)^{\frac{1}{2}}}{10^{3/2} . (1{,}3807 . 10^{-23})^{\frac{3}{2}} . (\varepsilon T)^{\frac{3}{2}}} = \frac{1{,}825 . 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} (l/mol)^{\frac{1}{2}}$$

Các biểu thức (3.12) và (3.16) xác định hệ số hoạt độ của ion không đo được bằng thực nghiệm, còn hệ số hoạt độ trung bình của các ion có thể xác định được dựa vào biểu thức (3.15). Có thể viết (3.15) ở dạng rút gọn :

$$\lg f_{\pm} = -h \frac{\sum \gamma_i z_i^2}{\gamma} \sqrt{I} \qquad (3.17)$$

hay

$$\lg f_{\pm} = -h \frac{\gamma_+ z_+^2 + \gamma_- z_-^2}{\gamma_+ + \gamma_-} \sqrt{I} \qquad (3.17a)$$

Theo định luật trung hòa điện của dung dịch : $\gamma_+ z_+ = \gamma_- z_-$ ta có thể biến đổi điện tích ion và hệ số tỉ lượng như sau :

$$\frac{\gamma_+ z_+^2 + \gamma_- z_-^2}{\gamma_+ + \gamma_-} = \frac{\gamma_- z_- z_+ + \gamma_+ z_+ z_-}{\gamma_+ + \gamma_-} = z_+ z_-$$

Do đó, biểu thức (3.17a) có dạng :

$$\lg f_{\pm} = |z_+ z_-| h \sqrt{I} \qquad (3.18)$$

Công thức (3.18) được gọi là định luật giới hạn Debye–Hückel.

Đối với dung dịch chất điện li 1–1 ở 20°C, công thức (3.18) thành :

$$\lg f_{\pm} = -\frac{1{,}825 . 10^6}{(80{,}1 . 293)^{3/2}} \cdot \sqrt{I} = -0{,}507\sqrt{I}$$

Từ phương trình (3.18) suy ra rằng, hệ số hoạt độ của các dung dịch có lực ion bằng nhau phải bằng nhau. Dựa vào thuyết Debye–Hückel có thể xác định hệ số hoạt độ. Thuyết Debye–Hückel cho phép tính được các tính chất nhiệt động của dung dịch như entropi, nhiệt dung, tiên đoán hiệu ứng tỏa nhiệt khi pha loãng dung dịch chất điện li, vì khi pha loãng dung dịch, tương tác giữa các ion bị giảm.

4. Phương trình Debye–Hückel đối với các dung dịch đậm đặc

Thuyết Debye–Hückel chỉ đúng đối với các dung dịch loãng có lực ion nhỏ hơn hoặc bằng 0,02. Sở dĩ có sự sai lệch so với thực nghiệm trong các dung dịch đậm đặc là do các nguyên nhân sau đây :

1) Khi giải phương trình (3.4) đã giả thiết $ez_i\Psi \ll kT$. Điều đó chỉ đúng trong trường hợp nhiệt độ cao, dung dịch tương đối loãng, điện tích ion nhỏ.

2) Trong thuyết Debye–Hückel không tính đến sự biến thiên của hằng số điện môi ε của dung dịch so với hằng số điện môi của dung môi. Thực ra, hằng số điện môi của dung môi trong dung dịch bị giảm đi vì các lưỡng cực dung môi định hướng theo trường do các ion tạo nên (hiệu ứng bão hòa điện môi). Trong các dung dịch loãng hiệu ứng này rất nhỏ, có thể bỏ qua vì số lượng dung môi liên kết với các ion nhỏ so với tổng số lượng dung môi.

3) Khi áp dụng định luật phân bố Boltzmann để tính mật độ điện tích, đã xem các ion như các điểm tích, không chú ý đến kích thước ion. Giả thiết này chỉ đúng trong các dung dịch loãng. Thuyết Debye–Hückel chỉ tính đến lực tương tác ion – ion, bỏ qua các dạng tương tác khác (ví dụ tương tác ion lưỡng cực, sự tạo phức, sự liên hợp ion...)

Trong phép tính gần đúng bậc 2 Debye–Hückel đã tính đến kích thước riêng của các ion. Muốn vậy, hằng số tích phân A_1 trong phương trình (3.7) phải lấy theo công thức (3.7a). Từ công thức này ta thấy, nếu các ion chỉ đến gần nhau một khoảng a, hằng số A_1 phải được bổ chính một đại lượng $\frac{1}{1 + a\chi}$. Vì vậy, biểu thức thế Ψ_a của khí quyển ion có dạng :

$$\Psi_{a(r\to a)} = -\frac{ez_i\chi}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{1 + a\chi}$$

Biểu thức của hệ số hoạt độ sẽ là :

$$\lg f_{\pm} = -\frac{|z_+z_-|h\sqrt{I}}{1 + a\chi} = \frac{z_+z_-h\sqrt{I}}{1 + a\chi} \qquad (3.19)$$

trong đó $\chi = B\sqrt{I}$ và $B = \sqrt{\frac{8\pi e^2 N}{10^3 \varepsilon kT}}$, a còn được gọi là đường kính hiệu dụng trung bình của các ion. Các hằng số h và B phụ thuộc vào bản chất dung môi và nhiệt độ. Bảng 3.1 trình bày các giá trị h và B ở các hằng số điện môi.

Bảng 3.1. **Các giá trị h, B của phương trình Debye–Hückel và hằng số điện môi ε**

Nhiệt độ, °C	ε	h	B
0	88,15	0,488	$0,325.10^8$
15	82,23	0,500	$0,328.10^8$
25	78,54	0,509	$0,330.10^8$
30	78,76	0,514	$0,331.10^8$
40	73,35	0,524	$0,333.10^8$
50	70,10	0,535	$0,335.10^8$

Từ bảng (3-1) ta thấy, ở nhiệt độ phòng giá trị B của nước gần bằng $0,33.10^8$. Đường kính hiệu dụng trung bình a của ion đối với đa số chất điện li bằng $3-4.10^{-8}$cm.

Bảng 3.2. **Đường kính hiệu dụng của ion**

Chất điện li	a.cm	Chất điện li	a.cm	Chất điện li	a.cm
HCl	$5,3.10^{-8}$	$CaCl_2$	$5,2.10^{-8}$	K_2SO_4	$3,0.10^{-8}$
NaCl	$4,4.10^{-8}$	$MgSO_4$	$3,4.10^{-8}$	$La_2(SO_4)_3$	$3,0.10^{-8}$

Do đó, tích aB ≈ 1. Phương trình (3.19) thành :

$$\lg f_{\pm} = -\frac{|z_+z_-|h\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \qquad (3.20)$$

Công thức (3.20) không có các hằng số a, B nên có thể mô tả tính chất của nhiều chất điện li đến I = 0,1.

5. Phương trình Debye-Hückel-Bronsted

Khi đo những dung dịch đặc hơn, Hückel nhận thấy hệ số hoạt độ có khi lớn hơn đơn vị ($f_{\pm} > 1$). Điều này được giải thích như sau : Lực hút tương hỗ giữa các hạt làm cho hoạt độ giảm so với nồng độ, nhưng lực đẩy tương hỗ giữa các hạt trong dung dịch lại làm tăng hoạt độ. Trong các dung dịch loãng, lực hút tĩnh điện giữa các ion chiếm ưu thế : $f_{\pm} < 1$, lực hút này giảm khi nồng độ tăng. Ở các dung dịch đặc, phần lớn các phân tử lưỡng cực nước liên kết (trong khi ở dung dịch loãng phần lớn các phân tử lưỡng cực nước còn chưa liên kết với các ion). Vì vậy, nếu thêm một lượng mới chất điện li vào dung dịch thì các lớp vỏ sonvát hóa bị phá hủy để nhường một số phân tử nước cho các ion mới cho vào, nghĩa là phá được tương tác ion - lưỡng cực cũ. Lực đẩy tương hỗ giữa các ion lớn hơn lực hút tương hỗ, vì thế, $f_{\pm} > 1$. Vì vậy, dung dịch càng đậm đặc, hệ số hoạt độ càng tăng. Để mô tả sự tăng hệ số hoạt độ ở các dung dịch đậm đặc, người ta đưa thêm một số hạng kinh nghiệm CI :

$$\lg f_{\pm} = -\frac{|z_+z_-|h\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}} + CI \qquad (3.21)$$

trong đó C là hằng số kinh nghiệm. Phương trình (3.21) là phương trình gần đúng thứ ba của thuyết Debye-Hückel. C được gọi là hằng số muối kết vì các phân tử dung môi định hướng xung quanh ion. Hiện tượng vừa nói được gọi là hiệu ứng muối kết. Đó là hiệu ứng làm giảm độ hòa tan của các chất trung hòa khi có mặt một muối nào đó. Hằng số muối kết còn thiếu ý nghĩa vật lí. Robinson và Stockes (1948) đã giải thích $\lg f_{\pm}$ của phương trình (3.21) ở dung dịch đặc. Theo hai tác giả này, công thức (3.19) không áp dụng cho các ion tự do mà cho các ion sonvát hóa. Vì vậy, cần xác lập mối liên hệ giữa hệ số hoạt độ của các ion sonvát hóa $f_{\pm\,\text{sonvát}}$ và hệ số hoạt độ tỉ lượng $f_{\pm}$. Theo Robinson - Stockes, mối liên hệ đó như sau :

$$\lg f_{\pm\,(\text{sonvát})} = \lg f_{\pm} + \frac{n_s}{\gamma}\lg a_o + \lg\left(\frac{s+\gamma-n_s}{s+\gamma}\right) \qquad (3.22)$$

trong đó n_s - số hiđrát của muối, bằng $\gamma_+n_h^+ + \gamma_-n_h^-$; a_o - hoạt độ của dung môi ; $s = 1000/M_om$ - số mol dung môi cho một mol chất tan khan nước ; M_o - khối lượng

phân tử của dung môi ; m - nồng độ molan (số mol trong 1kg dung môi). Theo Robinson - Stokes, vì công thức (3.19) dùng cho ion sonvat hóa nên $lgf_{\pm}$ trong công thức này chính là $lgf_{\pm\,(sonvat)}$, ta được :

$$lgf_{\pm\,(sonvat)} = -\frac{|z_+z_-|h\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} = lgf_{\pm} + \frac{n_s}{\gamma} lga_o + lg\left(\frac{s + \gamma - n_s}{s + \gamma}\right)$$

suy ra :

$$lgf_{\pm} = -\frac{|z_+z_-|h\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} - \frac{n_s}{\gamma} lg a_o + lg\frac{s + \gamma - n_s}{s + \gamma} \qquad (3.23)$$

Vì $a_o < 1$ và $\frac{s + \gamma - n_s}{s + \gamma} < 1$ nên cả hai số hạng phụ trong phương trình (3.23) đều làm tăng hệ số hoạt độ so với công thức (3.19). Nếu bỏ qua số hạng thứ hai ở vế phải công thức (3.23) và giả thiết rằng $n_s/(s+\gamma) < 1$ thì phương trình này có dạng :

$$lgf_{\pm} \approx -\frac{|z_+z_-|h\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + \frac{M_o n_s}{2{,}3\ .\ 1000}\, m \qquad (3.24)$$

Phương trình (3.24) là cơ sở của thuyết gần đúng bậc ba của Debye-Hückel.

6. Ứng dụng thuyết Debye-Hückel cho các chất điện li yếu

Đối với chất điện li yếu MA phân li theo phương trình :

$$MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$$

Theo định luật tác dụng khối lượng ta có :

$$K = \frac{a_{M^+} \cdot a_{A^-}}{a_{MA}} \qquad (3.25)$$

Giữa hoạt độ a và nồng độ C liên hệ với nhau qua biểu thức :

$$a_{A^-} = f_-c_{A^-} \ ; \ a_{M^+} = f_+ \cdot c_{M^+} \ ; \ a_{MA} = f_{MA} \cdot c_{MA} \qquad (3.26)$$

Trong đó f_+, f_-, f_{MA} là hệ số hoạt độ của cation, anion và muối tương ứng. Thay giá trị của a ở (3.26) vào (3.25) ta được :

$$K = \frac{f_+c_{M^+} \cdot f_-c_{A^-}}{f_{MA} \cdot c_{MA}} = \frac{c_{M^+} \cdot c_{A^-}}{c_{MA}} \cdot \frac{f_+f_-}{f_{MA}} = k\,\frac{f_+f_-}{f_{MA}}$$

k - hằng số phân li biểu kiến. Theo Debye-Hückel, tương tác Culông giữa các ion là nguyên nhân làm sai lệch giữa hoạt độ và nồng độ. Do đó, các phân tử trung hòa điện có $f_{MA} = 1$. Biểu thức K ở trên có thể viết thành :

$$K = kf_+f_- = k\ .\ f_{\pm}^2 \qquad (3.27)$$

$$pK = pk + 2lgf_{\pm} \qquad (3.28)$$

Vì độ phân li chất điện li là α nên lực ion của dung dịch bằng :

$$I = 1/2 \sum C_i z_i^2 = 1/2\ (\alpha C + \alpha C) = \alpha C$$

Ứng dụng thuyết Debye-Hückel cho các dung dịch loãng của chất điện li ta có :

$$lgf_{\pm} = -0{,}5\sqrt{I} = -0{,}5\sqrt{\alpha C} \qquad (3.29)$$

Thay $\lg f_{\pm}$ từ phương trình (3.29) vào phương trình (3.28) ta được :

$$pK = pk - \sqrt{\alpha C} \qquad (3.30)$$

nghĩa là pK phụ thuộc nồng độ chất điện li yếu. Trong dung dịch các axít hữu cơ, công thức (3.30) rất phù hợp với thực nghiệm.

7. Ứng dụng thuyết Debye-Hückel để tính độ hòa tan

Gọi s_o là độ hòa tan của muối ít tan $M_{\gamma_+}A_{\gamma_-}$ trong dung môi tinh khiết. Nồng độ cation trong dung dịch bằng $\gamma_+ s_o$ và nồng độ anion bằng $\gamma_- s_o$. Tích số tan bằng :

$$L_s = (\gamma_+ s_o)^{\gamma_+} \cdot (\gamma_- s_o)^{\gamma_-} = (\gamma_+^{\gamma_+} \cdot \gamma_-^{\gamma_-}) \cdot s_o^{\gamma} f_o^{\gamma} \qquad (3.31)$$

hoặc đối với chất điện li 1 - 1 :

$$L_s = s_o^2 \cdot f_o^2 \qquad (3.32)$$

trong đó f_o - hệ số hoạt độ trung bình của muối trong dung dịch bão hòa muối. Nếu ta thêm một muối không có các ion của muối ít tan thì tích số tan của nó bằng :

$$L_s = s^2 f^2 \qquad (3.33)$$

trong đó s - độ hòa tan khi thêm muối lạ vào dung dịch : f - hệ số hoạt độ trung bình. Độ hòa tan bị biến đổi do tương tác ion - ion và tương tác ion - lưỡng cực. Từ các phương trình (3.32) và (3.33) suy ra

$$\frac{s}{s_o} = \frac{f_o}{f}$$

hay

$$\lg \frac{s}{s_o} = \lg f_o - \lg f \qquad (3.34)$$

Ứng dụng phương trình Debye-Hückel ta được

$$\lg \frac{s}{s_o} = |z_+ z_-| h(\sqrt{I} - \sqrt{I_o}) \qquad (3.35)$$

trong đó I_o - lực ion của dung dịch muối ít tan, I - lực ion của dung dịch muối ít tan có mặt chất điện li lạ.

Ở nhiệt độ không đổi, đối với một muối ít tan nhất định I_o = const, $\lg \frac{s}{s_o}$ phụ thuộc tuyến tính vào $\sqrt{I}$. Kết quả này đúng trong các dung dịch $AgIO_3$, $TlIO_3$, $Ba(IO_3)_2$.

§4. Các thuyết hiện đại về dung dịch chất điện li

Debye-Hückel và nhiều nhà khoa học khác đã tìm cách rút ra các biểu thức định lượng mô tả tính chất nhiệt động cho một khoảng nồng độ lớn hơn nồng độ trong thuyết Debye-Hückel cổ điển. Có hai hướng giải quyết : a) tìm công thức thực nghiệm hay bán kinh nghiệm ; b) chiều hướng giải quyết lí thuyết dựa vào các phương pháp vật lí thống kê và vật lí lượng tử.

Chiều hướng thực nghiệm xuất phát từ việc phân tích các quy luật thực nghiệm và khả năng khái quát hóa các quy luật này. Chẳng hạn, Harned và Owen đã xác định

935.83

biểu thức mô tả mối liên hệ giữa hệ số hoạt độ và nồng độ trong khoảng nồng độ từ vô cùng loãng đến 4 mol/l như sau :

$$\lg f_{\pm} = -\frac{|z_+z_-|h\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + CI + DI^2$$

Các đại lượng vẫn có ý nghĩa như trên, D là hằng số kinh nghiệm.

Còn chiều hướng lí thuyết thì tìm cách làm chính xác mô hình cổ điển của thuyết Debye–Hückel, chú ý 9 hiệu ứng sau đây : 1) thể tích riêng của các ion ; 2) sự biến thiên hằng số điện môi ở gần các ion do bão hòa điện môi ; 3) sự biến thiên hằng số điện môi vĩ mô theo nồng độ ; 4) sự biến đổi lượng dung môi "tự do" ; 5) sự biến thiên năng lượng sonvat hóa ion theo nồng độ ; 6) sự thay đổi cấu trúc dung dịch theo nồng độ ; 7) khả năng kết hợp ion ; 8) khả năng phân li không hoàn toàn ; 9) khả năng tương tác đặc biệt của các ion.

Các công trình lí thuyết thường chỉ chú ý đến một hoặc hai hiệu ứng kể trên như các công trình của LaMer và Sandved, Bjerrum, Fuoss, Kraus v.v. nên không mô tả đầy đủ các tính chất của dung dịch. Hiện nay, các nhà khoa học tập trung vào chiều hướng khác : tính toán tính chất nhiệt động và động học của dung dịch xuất phát từ quan niệm cấu trúc ion – phân tử của dung dịch dựa vào phương pháp thống kê Gibbs và phương pháp hàm tương quan Bogolioubov.

Trong phương pháp thống kê, nghiên cứu các hàm xác suất phân bố vị trí của phức do một, hai, ba... hạt tạo thành trong dung dịch. Tổ hợp các hàm này là hệ phương trình vi tích phân. Thế năng của hệ là tổng năng lượng của tương tác từng đôi một.

Theo thuyết thống kê của các dung dịch ion, hệ số hoạt độ có thể biểu diễn như sau :

$$\lg f_{\pm} = \lg f_K + wC - C\beta(C)$$

trong đó $\lg f_K$ mô tả hệ tương tác tĩnh điện của các ion ; wC là đại lượng mô tả thể tích riêng của các ion ; số hạng $C\beta(C)$ đặc trưng cho tương tác đặc biệt của các ion.

§5. Các chất đa điện li và chất điện li rắn

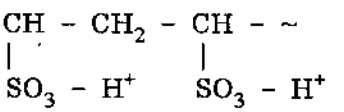
1. Các chất đa điện li

Các chất cao phân tử (CPT) chứa các nhóm có khả năng ion hóa được gọi là các chất đa điện li. Thí dụ điển hình của chất đa điện li là natri poliacrilat. Ở đây, anion là mạch cacbon dài kết hợp với các ion cacboxyl bằng các liên kết đồng hóa trị, cation là Na^+ (còn gọi là các đối ion). Vậy trong dung dịch chất đa điện li có các ion lớn và các đối ion tương ứng. Cấu hình của mạch CPT tích điện, sự phân bố các đối ion ở trong mạch và xung quanh mạch CPT là những đặc điểm chính của các chất đa điện li. Visco, nhựa trao đổi ion, các CPT tổng hợp, các axit nucleic anbumin và nhiều loại polisacarit là các chất đa điện li.

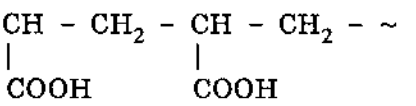
Các chất đa điện li vừa là các chất điện li vừa là các chất CPT. Do đó, các chất đa điện li phải có tính chất đặc trưng cho cả hai loại hợp chất này. Khi xác định cấu hình của chất đa điện li, do trong mạch CPT có nhiều khu vực tích điện nên xuất hiện lực đẩy tĩnh điện nội phân tử ; các đối ion nằm bên trong các khu vực của chất CPT đóng vai trò che chắn lực đẩy nội phân tử một phần nào ; một số đối ion khác nằm trong dung môi giữa các cuộn xoắn của mạch CPT. Vì vậy khi pha loãng dung dịch chất điện li như NaCl, khoảng cách giữa các ion tăng lên ; nhưng trong trường hợp chất đa điện li, dù dung dịch có pha loãng đi, khoảng cách giữa đối ion và ion

CPT vẫn còn nhỏ hơn chiều dài mạch CPT, nói khác đi, các khu có mật độ điện tích cao vẫn được bảo toàn cho đến khi dung dịch loãng vô cùng.

Các chất đa điện li lại được phân thành chất đa axit, chất đa bazơ và chất đa lưỡng tính. Các chất đa axit và các chất đa bazơ lại được chia thành các chất đa axit (hay chất đa bazơ) mạnh và chất đa axit (hay đa bazơ) yếu. Các chất đa điện li mạnh là chất bị ion hóa hoàn toàn. Axit polietilensunfonic là một thí dụ chất đa axit mạnh :



Các chất đa điện li (axit và bazơ) yếu là các chất CPT mà điện tích của nó được xác định bằng các hằng số phân li các nhóm tạo ion của CPT và bằng pH dung dịch. Axit poliacrilic :



cũng như các axit poligalacturic, alginic, poliuric v.v... là các axit yếu. Các bazơ CPT yếu là các chất CPT chứa nitơ có khả năng nhận proton trong môi trường nước. Polivinylpirinđin là một bazơ CPT yếu điển hình.

Trong mạch của chất đa lưỡng tính chứa nhóm axit và các nhóm bazơ. Chất đồng trùng hợp của axit acrilic và vinylpiriđin là chất CPT lưỡng tính. Điện tích tổng cộng của các ion lớn đa lưỡng tính phụ thuộc pH dung dịch và đổi dấu ở điểm đẳng điện. Anbumin và các axit nucleic là các chất đa lưỡng tính.

Các chất đa điện li có thể là mạch thẳng, có thể có cấu trúc không gian. Các chất đa điện li có mắt xích không gian thường được dùng làm chất trao đổi ion.

Tính chất của chất đa điện li khác với tính chất của các chất điện li thấp phân tử. Nếu so sánh độ axit của axit propionic CH_3–CH_2–COOH với axit poliacrilic $\left(-CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}-\right)_n$ ta thấy axit poliacrilic là một axit yếu hơn các axit propionic, mặc dù cả hai axit này đều có nhóm tạo ion giống nhau, số nhóm tạo ion của axit CPT nhiều hơn số nhóm tạo ion của axit thấp phân tử.

Nếu chất đa điện li có z nhóm tạo ion thì độ phân li của nó phụ thuộc vào z hằng số ion hóa khác nhau. Thí dụ, chất đa axit có z nhóm cacboxyl có khả năng tạo ion, trong đó có z nhóm đã tạo ion. Việc tách proton đầu tiên ra khỏi chất CPT trung hòa được biểu diễn qua hằng số phân li K_o của nhóm cacboxyl cá biệt. Việc tách các proton sau đó ra khỏi ion CPT càng ngày càng khó do các nhóm cacboxyl đã bị tách proton tạo thành một điện trường gây nên. Các cation axit CPT còn có các nhóm tạo ion khác nữa (thí dụ nhóm $-NH_3^+$) trên mạch có khả năng tách proton. Trong trường hợp chất đa lưỡng tính, trường này đẩy hoặc hút proton phụ thuộc vào điện tích của mạch CPT.

Nếu thế tĩnh điện đồng nhất đối với tất cả các phân tử, việc tách proton khỏi các nhóm cacboxyl đều có xác suất tách giống nhau. Từ đó, có thể nhận được biểu thức liên hệ pH dung dịch và độ trung hòa α :

$$pH = pK_o - \lg \frac{\alpha_i}{1 - \alpha_i} + (0{,}4343/kT) \frac{\partial G_e}{\partial z} \qquad (5.1)$$

trong đó $\partial G_e/\partial z$ là công tách một proton từ phân tử ion hóa z lần. Công này phụ thuộc vào điện tích, lực ion dung dịch và sức căng của phân tử và không phụ thuộc vào phân tử lượng chất đa điện li.

Các chất đa điện li có cấu hình xoắn. Cấu hình này phụ thuộc vào các lực Van der Waals, vào các yếu tố xác định cấu trúc mạch và vào trường tĩnh điện chung ở bên trong cấu hình xoắn. Trong dung dịch nước, các cấu hình xoắn lại được bền hóa nhờ quá trình đime hóa nội phân tử của các nhóm cacboxyl nối với nhau bằng liên kết hiđro.

Hệ số hoạt độ của chất đa điện li liên hệ với công tách proton theo biểu thức sau :

$$kT\ln f_i = n_p \frac{\partial G_e}{\partial n_i} \qquad (5.2)$$

trong đó n_i – số ion CPT trong một đơn vị thể tích, n_p – số phân tử CPT trong một đơn vị thể tích, G_e – năng lượng điện tự do của phân tử mang điện tích, G_e phụ thuộc vào lực ion của dung dịch, nồng độ, kích thước, hình dạng ion đa điện li, được tính theo công thức :

$$G_e = \left(\frac{z^2 e_o^2}{\varepsilon h}\right) \ln\left[1 + \left(\frac{6h}{kNA^2}\right)\right] + kT\left[\frac{1}{A}\int_o^h \beta\, dh - 2\ln h\right] \qquad (5.3)$$

trong đó h – khoảng cách trung bình giữa các đầu của một xoắn tích điện, N – số mắt xích CPT, A – chiều dài mỗi mắt xích, NA^2 – bình phương khoảng cách trung bình từ đầu này tới đầu kia của phân tử CPT tương ứng không tích điện, β – hằng số. Lấy vi phân phương trình (5.3) ở nồng độ CPT và độ ion hóa z không đổi rồi đem nhân với n_p ta được :

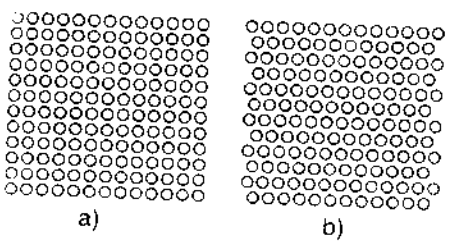
$$-\ln f_i = \frac{n_p z^2 e_o^2}{2h\varepsilon k T \sum n_i} \cdot \frac{\chi}{1+\chi} = \frac{\alpha^2 e_o^2}{2h\varepsilon kT} \cdot \frac{\chi}{1+\chi} \frac{C_m}{\sum C_i} \qquad (5.4)$$

trong đó $\chi = \dfrac{6h}{kNA^2}$; $\dfrac{C_m}{\sum C_i} = \dfrac{n_p z}{\sum n_i}$ (C_m – nồng độ mol CPT, $\sum C_i$ – nồng độ ion chung). Phương trình (5.4) cho phép xác định hệ số hoạt độ trung bình của các ion linh động, nghĩa là các ion có khả năng khuếch tán qua màng bán thấm. Nếu nồng độ CPT không đổi, hệ số hoạt độ trung bình của các ion có khả năng khuếch tán giảm, nếu độ ion hóa CPT tăng, hệ số hoạt độ tăng nếu nồng độ muối tăng. Khi độ ion hóa không đổi, hệ số hoạt độ tăng nếu nồng độ CPT giảm. Nếu tỉ số nồng độ CPT và muối không đổi, hệ số hoạt độ cũng không đổi.

Bằng cách đo độ nhớt của dung dịch chất đa điện li, quan sát được sự biến thiên hình dạng của đại ion, điện tích chung của nó sẽ biến đổi nếu dung dịch bị pha loãng. Bằng cách đo độ dẫn điện và số tải của dung dịch chất đa điện li người ta thấy sự biến thiên cấu hình đại ion. Dung dịch chất đa điện li khác với dung dịch chất điện li thường ở chỗ : trong dung dịch chất điện li số cation bằng số anion không phụ thuộc vào nồng độ chung ở bất kì chỗ nào ; còn trong dung dịch chất đa điện li các ion dao động rất mạnh, ở sâu trong dung dịch chỉ có các đối ion, nhưng ở khu vực có đa ion lại chỉ thấy có các đa ion. Các cation tập trung trong thể tích nhỏ so với thể tích chung vì các cation liên kết đồng hóa trị với các mạch CPT, nhưng trường tĩnh điện mạnh lại kéo các cation vào trong cuộn xoắn và giữ một số đối ion xác định.

2. Cấu tạo của chất điện li rắn và chất điện li nóng chảy

Nhiều quá trình điện hóa quan trọng (sản xuất nhôm, magiê, các kim loại kiềm v.v.) được tiến hành trong chất điện li nóng chảy (CĐLNC), CĐLNC được dùng trong kĩ thuật hạt nhân và trong các pin nhiên liệu. Các ion là thành phần chủ yếu của CĐLNC. Do đó, CĐLNC được gọi là chất lỏng ion. CĐLNC thường được chia thành hai loại : 1) Chất lỏng ion của muối và hỗn hợp muối ; 2) Chất lỏng ion của các oxit và hỗn hợp oxit. Chất lỏng ion loại này được sản xuất bằng cách trộn lẫn các oxit á kim (SiO_2, GeO_2, B_2O_3, P_2O_5...) với các oxit kim loại (Li_2O, Na_2O, MgO, CaO, Al_2O_3...) rồi nung chảy hỗn hợp hai loại oxit này. Thành phần chung của oxit nhận được có thể biểu diễn bằng công thức M_xO_y - N_pO_q, trong đó M - kim loại - phi kim.

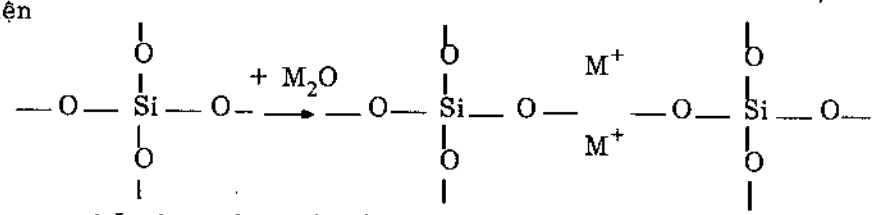


Hình 5.1. Mạng lưới tinh thể thực (a) và cấu trúc của chất lỏng ion (b).

a) Chất lỏng ion của các muối. Khi nấu chảy nhiều muối người ta quan sát thấy thể tích của chúng tăng lên khoảng 10-25%. Bằng Rơnghen nghiên cứu cấu trúc muối nóng chảy thấy khoảng cách giữa các ion ngược dấu ở trạng thái chảy lỏng xấp xỉ như khi ở trạng thái rắn. Điều đó được giải thích bằng sự có mặt các lỗ hổng trong cấu trúc chất lỏng ion. Việc so sánh cấu trúc tinh thể và chất lỏng ion tương ứng (hình 5.1) cho thấy, trong chất lỏng ion các ion chỉ bị sắp xếp theo trật tự gần, trong lúc đó lớp vỏ phối trí bị phá hủy.

Các lỗ hổng trong chất lỏng nóng chảy liên tục bị chuyển dịch : lỗ hổng lúc này được tạo thành, lúc khác lại mất đi ; khi thì kích thước lỗ tăng, khi thì kích thước lỗ lại rất bé, nhưng bán kính trung bình của lỗ hổng gần bằng bán kính ion trung bình.

b) Chất lỏng ion của các oxit. Các chất lỏng ion của muối thường nghiên cứu khoảng nhiệt độ 500-1200°C. Các oxit chuyển thành thể lỏng ở nhiệt độ cao hơn (1000 - 3000°C). Đó là một vấn đề thực nghiệm rất phức tạp. Việc nghiên cứu các oxit nóng chảy rất có ích, nhờ những kết quả nghiên cứu này có thể giải thích cấu tạo của thủy tinh, sứ, gốm... cũng như các cơ chế của quá trình xảy ra trên ranh giới kim loại nóng chảy với xỉ trong luyện kim. Khi nghiên cứu hệ oxit nóng chảy $M_xO_y.Si_pO_q$, Exin và Bockris đã cho rằng hệ oxit kiểu này có cấu trúc kiểu polianion gián đoạn. Trong SiO_2 nóng chảy tồn tại mạng lưới ba chiều liên tục, có một vài liên kết đứt đoạn vì nhiệt và một lượng nhỏ phân tử SiO_2 tự do. Khi cho các oxit kim loại M_2O hoặc MO với hàm lượng 10-20% phân tử vào SiO_2 nóng chảy, một số liên kết trong mạng lưới SiO_2 bị đứt (số liên kết bị đứt gần bằng số nguyên tử O thêm vào) và các hạt chứa M^+ xuất hiện



Trong các hỗn hợp chứa từ 12-33% M_2O hệ sẽ bị phân lớp : lớp SiO_2 dạng thủy tinh và lớp $M_2O.2SiO_2$. Lớp thứ hai này là một màng dầy vài lớp nguyên tử và tách các lớp giầu SiO_2 ra. Người ta cũng không loại trừ khả năng xuất hiện các polianion gián đoạn có thành phần $Si_6O_{15}^{6-}$ trong chất ion của oxit. Ở 33-50% M_2O chất lỏng ion

chứa các ion gián đoạn $Si_3O_9^{6-}$ và $Si_6O_{15}^{6-}$ hoặc $Si_4O_{15}^{8-}$ và $Si_4O_{20}^{8-}$. Trong các chất lỏng chứa 50-60% M_2O có các anion mắt xích $Si_nO_{3n-1}^{(2n+2)}$ (thí dụ n = 2 $Si_2O_7^{6-}$). Khi hàm lượng M_2O > 66% trong chất lỏng nóng chảy xuất hiện SiO_4^{4-} và O^{2-}.

Chất điện li rắn : Theo Frenkel, do các dao động nhiệt các ion có thể nhận năng lượng đủ để rời bỏ các vị trí bình thường ở các nút mạng lưới và chuyển vào vị trí giữa các nút mạng lưới. Các ion ở giữa mạng lưới này có khả năng chuyển từ vị trí giữa các nút mạng này sang vị trí giữa các nút mạng lưới khác. Các nút mạng lưới bị khuyết ion cũng bị dịch chuyển do các ion ở các nút mạng bên cạnh nhảy sang chiếm các lỗ khuyết ở nút mạng này và tạo thành các lỗ khuyết mới ở những nút mạng mà các ion vừa chuyển đi. Trong quá trình di chuyển các ion giữa các nút mạng và các lỗ khuyết của nút mạng có thể gặp nhau và kết hợp lại. Dưới tác dụng của điện trường, các ion giữa các nút mạng thường chuyển động theo chiều điện trường, nghĩa là trong tinh thể có một dòng điện. Số ion giữa các nút mạng tăng theo nhiệt độ. Các ion giữa các nút mạng dễ tạo thành trong các mạng lưới có khoảng trống lớn, các ion có kích thước nhỏ dễ chuyển vào vị trí giữa các nút mạng lưới hơn các ion có kích thước lớn. Tổ hợp lỗ khuyết và ion trong trường hợp này được gọi là khuyết tật Frenkel. Nồng độ các khuyết tật này tỉ lệ với exp ($-E_s/2kT$), trong đó $-E_s$ là năng lượng cần để chuyển ion từ nút mạng vào vị trí giữa các nút mạng. Muối AgCl là một hợp chất có khuyết tật Frenkel. Khuyết tật Frenkel là khuyết tật của các tinh thể ion. Năm 1935, Schotty đã chứng minh rằng trong tinh thể thật cũng có các ion ở giữa các nút mạng, cũng có một số nút mạng còn bị khuyết ion. Vì có sự cân bằng điện tích, lỗ khuyết anion phù hợp với mỗi lỗ khuyết cation. Sự tổ hợp lỗ khuyết anion và lỗ khuyết cation trong tinh thể ion được gọi là khuyết tật Schotty. Dòng điện chuyển trong tinh thể như vậy có thể thực hiện được là do việc chuyển các ion của mạng tinh thể vào các lỗ khuyết bên cạnh của nút mạng lưới. Các halogenua kim loại kiềm là các hợp chất có khuyết tật Schotty. Nếu có thêm chất điện li lạ, các khuyết tật sẽ bị vi phạm. Thí dụ khi cho $SrCl_2$ vào KCl, một phần ion K^+ trong các nút mạng bị các ion Sr^{2+} thay thế. Vì ion Sr^{2+} mang điện tích dương cao hơn K^+ nên để thực hiện điều kiện trung hòa điện trong tinh thể phải xuất hiện một số lỗ khuyết cation tương ứng. Điều đó làm tăng độ dẫn điện do các lỗ khuyết chuyển động. Ở nhiệt độ cao nồng độ các lỗ khuyết trong tinh thể lớn hơn nồng độ lỗ khuyết khi có ion chất điện li lạ. Do đó, miền nhiệt độ cao được gọi là miền độ dẫn riêng. Điều kiện trung hòa điện của tinh thể ion khi tạo thành lỗ khuyết cation hoặc anion cũng có thể thực hiện được nếu tách electron hoặc đưa electron vào tinh thể. Thực nghiệm cho thấy rằng, trong NaCl ở gần nhiệt độ nóng chảy, nồng độ các lỗ khuyết bằng $10^{24}m^{-3}$ (một lỗ khuyết cho mười nghìn cation (10^3)). Các chất điện li rắn kiểu tinh thể ion được dùng trong các pin nhiên liệu nhiệt độ cao.

BÀI TẬP

1. Tính lực ion của mỗi dung dịch sau đây : a) NaCl 0,1M ; b) $Na_2C_2O_4$ 0,1M ; $NiSO_4$ 0,1M ; d) Na_2HPO_4 0,1M và NaH_2PO_4 .0,1M ; đ) $CaCl_2$0,01M và Na_2SO_4 0,1M.

Đáp số : a) 0,1 ; b) 0,3 ; c) 0,4 ; d) 0,4.

2. Tính lực ion của các dung dịch $MnCl_2$, Na_2SO_4, $LaCl_3$ có nồng độ 0,4M.

3. Cho lực ion của dung dịch NaCl là 0,24. Hãy tính : a) nồng độ của dung dịch này ; b) dung dịch Na_2SO_4 phải có nồng độ nào để có cùng lực ion ; c) dung dịch $MgSO_4$ phải có nồng độ nào để có cùng lực ion.

4. Áp dụng công thức giới hạn Debye – Hückel tính hệ số hoạt độ của dung dịch HCl 0,01N.

Đáp số : $f_{\pm} = 0,92$

5. Tính kích thước hiệu dụng của lớp khí quyển ion ở 25°C trong dung dịch chất điện li 1 – 1 có nồng độ 0,1M. Cho hằng số điện môi của nước bằng 78,6.

Đáp số : $1/\chi = 9,64.10^{-8}$cm.

6. Tính kích thước hiệu dụng của lớp khí quyển ion trong dung dịch 0,1N của chất điện li 1 – 1 trong các dung môi sau đây : nitrobenzen ($\varepsilon = 34,8$), rượu etylic $\varepsilon = 24,3$ và đicloetan ($\varepsilon = 10,4$).

Chương II

CÁC HIỆN TƯỢNG BẤT THUẬN NGHỊCH TRONG DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI

§6. Độ dẫn điện của dung dịch chất điện li

Dựa vào khả năng dẫn điện của các chất, người ta chia các chất thành năm nhóm dẫn điện :

1) Chất điện môi hay còn gọi là chất cách điện có điện trở suất ρ lớn hơn 10^8 Ω.cm.

2) Chất dẫn điện loại I hay chất dẫn điện electron. Đó là các kim loại, oxit... Điện trở suất bằng $10^{-6} \div 10^{-3}$ Ω.cm.

3) Chất dẫn điện loại II hay chất dẫn điện ion. Độ dẫn điện của nó do các ion quyết định.

4) Chất dẫn điện hỗn hợp bao gồm cả dẫn điện electron lẫn dẫn điện ion. Các dung dịch kiềm và kiềm thổ trong amoniac là chất dẫn điện hỗn hợp.

5) Chất bán dẫn. Dòng điện trong chất bán dẫn do electron và các lỗ trống di chuyển.

Trong dung dịch chất điện li, độ dẫn điện do các ion xác định. Độ dẫn điện của chất điện li thường biểu diễn qua độ dẫn điện riêng χ và độ dẫn điện đương lượng λ.

Độ dẫn điện riêng χ là đại lượng nghịch đảo của điện trở suất ρ :

$$\chi = \frac{1}{\rho} \qquad (6.1)$$

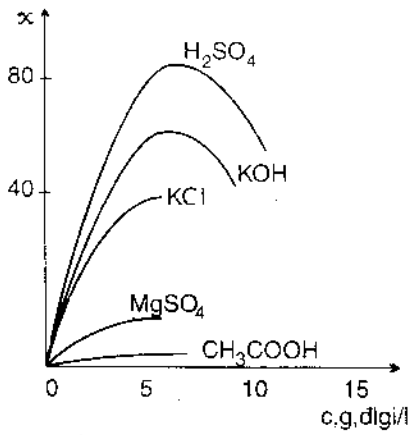
và có thứ nguyên $\Omega^{-1}.cm^{-1}$.

vì $$R = \frac{\rho . l}{s}$$

trong đó R – điện trở, l – chiều dài chất dẫn điện, s – tiết diện của nó nên

$$\rho = \frac{R . s}{l} \qquad \text{hay} \qquad \chi = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R . s}$$

Nếu l = 1cm, s = 1cm^2 thì độ dẫn điện riêng là độ dẫn của 1cm^3 dung dịch. Dòng điện trong dung dịch chất điện li là do các ion quyết định. Nồng độ dung dịch càng



Hình 6.1. Sự phụ thuộc của độ dẫn điện riêng vào nồng độ dung dịch.

lớn, số ion trong $1cm^3$ càng lớn, độ dẫn điện riêng của dung dịch điện li càng lớn (hình 6.1). Các đường biểu diễn của hình này được giải thích như sau : Khi nồng độ tăng, đường χ - C đều đi qua một cực đại.

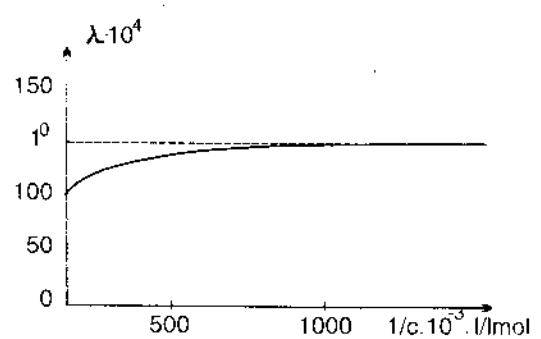
Khi tăng nồng độ, lúc đầu số ion tăng lên nên χ tăng. Nếu nồng độ khá lớn, các ion đạt đến cân bằng $MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$, độ phân li giảm làm cho số ion trong dung dịch giảm đi, làm χ giảm. Để đặc trưng khả năng dẫn điện dung dịch người ta thường dùng độ dẫn điện đương lượng hay độ dẫn điện phân tử. Độ dẫn điện đương lượng (phân tử) là độ dẫn điện của một đương lượng gam (mol) chất tan. Giả sử ta có một đương lượng gam chất tan nằm giữa hai điện cực. Nếu thể tích dung dịch giữa hai điện cực là $1cm^3$ thì độ dẫn điện đương lượng λ bằng độ dẫn điện riêng. Nếu thể tích giữa hai điện cực bằng n cm^3, độ dẫn điện đương lượng bằng : $\lambda = n\chi$.

Trong đó n cm^3 chứa 1 đương lượng gam nên nồng độ đương lượng bằng 1/n = C'. Do đó :

$$\lambda = n\chi = \frac{1}{C'} \cdot \chi$$

Nếu gọi C là nồng độ đương lượng gam/lít thì C' = C/1000. Do đó

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{C} \qquad (6.2)$$



Hình 6.2. Sự phụ thuộc λ_o vào độ pha loãng dung dịch KCl

Nếu trong thể tích này chứa 1mol chất tan, ta được độ dẫn điện phân tử. Độ dẫn điện đương lượng phụ thuộc vào nồng độ dung dịch. C giảm thì λ tăng và đạt đến giá trị giới hạn độ dẫn điện đương lượng ở độ pha loãng vô cùng λ_o (hình 6.2)

Bằng thực nghiệm, Kohlrausch tìm được mối liên hệ giữa độ dẫn điện đương lượng λ và nồng độ, thường gọi là định luật Kohlrausch hay định luật căn bậc hai ở nồng độ loãng :

$$\lambda = \lambda_o - A\sqrt{C} \qquad (6.3)$$

trong đó A - hằng số kinh nghiệm.

Đối với dung dịch đặc hơn, các chất điện li mạnh tuân theo quy luật căn bậc ba :

$$\lambda = \lambda_o - A\sqrt[3]{C} \qquad (6.4)$$

Đối với các chất điện li yếu, mối liên hệ tuân theo quy luật logarit :

$$\lg\lambda = \text{const} - 1/2\lg C \qquad (6.5)$$

Độ dẫn điện phụ thuộc vào tổng số ion trong đơn vị thể tích, độ nhớt của dung dịch và nhiệt độ.

Độ nhớt tăng theo nồng độ.

Khác với chất dẫn điện loại I, độ dẫn điện tăng theo nhiệt độ :

$$\chi_t = \chi_{18}[1 + \alpha(t - 18)] \qquad (6.6)$$

Trong đó χ_t - độ dẫn điện riêng ở nhiệt độ t (°C), χ_{18} - độ dẫn điện riêng ở 18°C, α - hệ số nhiệt độ của độ dẫn điện. Tương tự, đối với độ dẫn điện đương lượng :

$$\lambda = \lambda_{18}[1 + \alpha(t - 18)]$$

Tính chất cộng tính của độ dẫn điện đương lượng ở độ pha loãng vô cùng

Kohlrausch thấy rằng : Hiệu của độ dẫn điện đương lượng λ_o của hai muối có chung một ion là một đại lượng không đổi.

Thí dụ : KCl và NaCl có chung anion Cl^- ; KI và NaI có chung anion I^-, KNO_3 và $NaNO_3$ có chung anion NO_3^- . Vậy hiệu của 2 muối là :

$$\lambda_{oKCl} - \lambda_{oNaCl} = 149,9 - 126,5 = 23,4 cm^2/\Omega.dlg$$
$$\lambda_{oKI} - \lambda_{oNaI} = 150,3 - 126,9 = 23,4\ cm^2/\Omega.dlg$$
$$\lambda_{oKNO_3} - \lambda_{oNaNO_3} = 150,3 - 126,9 = 23,4\ cm^2/\Omega.dlg.$$

Như vậy có nghĩa là trong dung dịch loãng, mỗi ion đóng góp một phần vào λ_o, nói khác đi, chuyển động của các ion trong dung dịch rất loãng là độc lập. Các biểu thức trên có thể phân tích như sau :

$$\lambda_{oKCl} - \lambda_{oNaCl} = \left(\lambda_o^{K^+} + \lambda_o^{Cl^-}\right) - \left(\lambda_o^{Na^+} + \lambda_o^{Cl^-}\right) = \lambda_o^{K^+} - \lambda_o^{Na^+}$$

suy ra :
$$\lambda_o = \lambda_o^+ + \lambda_o^- \qquad (6.7)$$

Từ biểu thức (6.7) ta thấy : đối với dung dịch rất loãng độ dẫn điện đương lượng của chất điện li bằng tổng độ dẫn điện đương lượng của cation và anion tạo thành chất điện li. Biểu thức (6.7) được gọi là định luật chuyển động độc lập các ion của Kohlrausch. Định luật này có ý nghĩa thực tế. Đối với chất điện li yếu và khó tan, việc xác định λ_o rất khó, vì ở nồng độ quá loãng độ dẫn điện riêng của chúng rất bé nên khó xác định. Cũng khó dùng phương pháp ngoại suy để tính λ_o của chúng. Trong trường hợp này, có thể dựa vào định luật Kohlrausch để tính.

Thí dụ : Tính độ dẫn điện đương lượng của dung dịch axit axetic loãng cho biết :

$$\lambda^o_{HCl} = 426,1 cm^2/\Omega.dlg\ ;\ \lambda^o_{NaCH_3COO} = 91,0\ ;\ \lambda^o_{NaCl} = 126,5$$

Bài giải :

$$\lambda^o_{CH_3COOH} = \lambda^o_{H^+} + \lambda^o_{CH_3COO^-}$$
$$= \lambda^o_{H^+} + \lambda^o_{Cl^-} - \lambda^o_{Cl^-} + \lambda^o_{CH_3COO^-} + \lambda^o_{Na^+} - \lambda^o_{Na^+}$$
$$= \lambda^o_{HCl} - \lambda^o_{Cl^-} + \lambda^o_{NaCH_3COO} - \lambda^o_{Na^+}$$
$$= \lambda^o_{HCl} + \lambda^o_{NaCH_3COO} - \lambda^o_{NaCl}$$
$$= 426,1 + 91,0 - 126,5 = 390,6 cm^2/\Omega.dlg$$

Sự phân li của chất điện li yếu. Arrhenius cho rằng, có thể tính được độ phân li của các chất điện li yếu khi biết λ và λ_o của nó. Từ biểu thức (6.7) ta thấy λ_o là độ dẫn điện đương lượng của dung dịch chất loãng. Dung dịch càng loãng độ phân li α càng tiến gần đơn vị, λ_o là độ dẫn điện khi $\alpha = 1$. Vậy khi $0 < \alpha < 1$ độ dẫn điện đương lượng λ chỉ là α phần của λ_o :

$$\lambda = \alpha\lambda_o = \alpha(\lambda_o^+ + \lambda_o^-) \qquad (6.8)$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_o} \qquad (6.8a)$$

Dựa vào công thức (6.8a) có thể tính độ phân li của chất điện li yếu. Thay α từ công thức (6.8) vào công thức pha loãng Ostwald (1.5) ta được :

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{(\lambda / \lambda_o)^2 C}{1 - \lambda / \lambda_o} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_o (\lambda_o - \lambda)} \qquad (6.9)$$

Thí dụ : Dung dịch CH_3COOH 0,001028 N ở 25°C có λ = 48,18cm^2/Ω.đlg ; $\lambda^o_{CH_3COOH}$ = 390,6cm^2/đlg.Ω. Tính độ phân li α và hằng số phân li của axit axetic.

Bài giải :

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_o} = \frac{48,18}{390,6} = 0,1232$$

$$K = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_o(\lambda_o - \lambda)} = \frac{(48,18)^2\,(0,001028)}{390,6\,(390,6 - 48,18)} = 1,78 . 10^{-5}$$

Một số trường hợp đặc biệt về độ dẫn điện của dung dịch chất điện li :

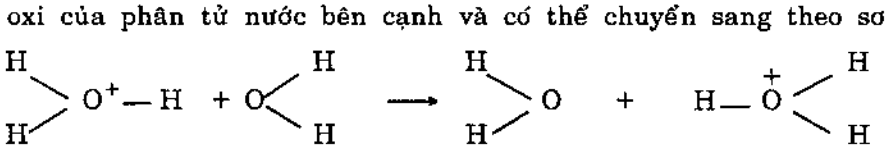
Độ dẫn điện của ion H^+ và OH^- trong dung dịch nước. Các ion H^+ và OH^- trong dung dịch nước có độ dẫn điện cao hơn nhiều các ion khác (xem bảng 6.1).

***Bảng 6.1.* Độ dẫn điện λ_o của các ion trong dung dịch nước ở 25°C**

Cation	λ^o_{25}	Anion	λ^o_{25}
H^+	349,8	OH^-	197,6
Rb^+	77,8	$1/2 CrO_4^{2-}$	83,0
NH_4^+	73,7	$1/2 SO_4^{2-}$	80,0
K^+	73,5	Br^-	78,14
$1/2 Ba^{2+}$	63,6	Cl^-	76,35
$1/2 Ca^{2+}$	59,5	I^-	76,85
$1/2 Cu^{2+}$	55,0	NO_3^-	71,4
$1/2 Zn^{2+}$	54,0	$1/2 CO_3^{2-}$	69,3
Li^+	38,7	$HCOO^-$	54,6
$[(CH_3)_4N]^+$	44,9	HCO_3^-	44,5
$[(C_2H_5)_4N]^+$	32,7	CH_3COO^-	40,9
$[(C_3H_7)_4N]^+$	23,4	$C_2H_5COO^-$	35,8
Cs^+	77,3	$C_6H_5COO^-$	32,3

Vì năng lượng ion hóa H rất lớn (gần bằng 1310 kJ/mol) nên proton thường không tồn tại ở dạng tự do trong dung dịch nước, mà thường kết hợp với nước thành ion hiđroxoni H_3O^+. Có nhiều bằng chứng về sự tồn tại của H_3O^+ trong dung dịch nước. Ion hiđroxoni có cấu trúc hình chóp dẹt, đỉnh chóp là oxi, các góc ở đỉnh $\approx 115^o$, chiều dài liên kết O–H $\approx$ 1,02Å, khoảng cách H–H bằng 1,72Å. Ion H_3O^+ bị bao bọc bằng lớp vỏ hiđrat sơ cấp gồm 3 ÷ 4 phân tử nước : $H_3O^+.3H_2O$ hay $H_9O_4^+$.

Để giải thích độ dẫn điện cao của H^+, người ta cho rằng H^+ của ion hiđroxoni hướng vào oxi của phân tử nước bên cạnh và có thể chuyển sang theo sơ đồ :



Sự di chuyển H^+ sang phân tử nước có thể xảy ra theo hiệu ứng đường hầm.Độ dẫn điện cao của OH^- cũng có thể giải thích tương tự :

Vì năng lượng đứt proton từ gốc OH^- trong phân tử nước lớn hơn năng lượng đứt H^+ từ phân tử nước trong ion hiđroxoni nên xác suất của hiệu ứng đường hầm nhỏ hơn và tốc độ chuyển dịch OH^- thấp hơn so với H_3O^+. Ngoài ra, sự định hướng phân tử nước vừa tạo thành hoàn toàn không thuận lợi cho quá trình chuyển dịch sau đó, làm hạn chế tốc độ dịch chuyển ion OH^-.

Dựa vào cơ chế trên có thể giải thích độ dẫn điện bất thường của dung dịch HF đậm đặc và H_2SO_4 đậm đặc. Đối với dung dịch HF đặc ta có :

$$F - H...: F^- + HF \rightarrow FH + F\text{-}H...F^-$$

hoặc $$F - H - F^- + HF \rightarrow F - H - F - H + F^-$$

Trong trường hợp dung dịch H_2SO_4 đặc ta có :

$$HSO_4^- + H_2SO_4 \rightarrow H_2SO_4 + HSO_4^-$$

Độ dẫn điện của dung dịch không nước.

Đối với các dung dịch khan nước có hằng số điện môi cao độ dẫn điện đương lượng vẫn tuân theo quy luật giống như trường hợp dung dịch nước. Đối với các dung dịch khan nước có hằng số điện môi thấp, thí dụ HCl trong rượu amylic, độ dẫn điện tăng theo nồng độ HCl (độ pha loãng giảm) trong một khoảng xác định. Theo Walden, độ pha loãng V và ε liên hệ với nhau như sau :

$$\varepsilon \sqrt[3]{V} = 30$$

Để giải thích sự bất thường của độ dẫn điện trong dung môi có ε thấp, Sakhanov cho rằng các ion có thể kết hợp với nhau tạo thành các hợp chất ion hay phức phân tử. Trong các dung dịch nước đậm đặc chất điện li và trong dung dịch khan nước có hằng số điện môi thấp có khả năng tạo thành cặp ion M^+A^- :

$$M^+ + A^- \rightleftharpoons M^+A^-$$

Khi tăng nồng độ, độ dẫn điện lúc đầu giảm do hình thành cặp ion không tham gia dẫn điện. Đến giới hạn nào đó có khả năng tạo thành cặp ba ion :

$$A^-M^+ + A^- \rightleftharpoons A^-M^+A^-$$

$$M^+A^- + M^+ \rightleftharpoons M^+A^-M^+$$

Vì vậy, số ion dẫn điện tăng làm độ dẫn điện tăng. Dựa vào giả thuyết tạo cặp ba ion Fuoss và Kraus tìm được biểu thức liên hệ giữa λ và C :

$$\lambda = \frac{const_1}{\sqrt{C}} + const_2 \sqrt{C} \qquad (6.10)$$

Độ dẫn điện của dung dịch chứa electron sonvat hóa.

Đường biểu diễn độ dẫn điện đương lượng phụ thuộc vào độ pha loãng kim loại kiềm và kiềm thổ trong amoniac cũng có điểm cực tiểu. Điều này có thể giải thích như sau : Amoniac lỏng là một dung môi gần giống nước. Biết rằng amoniac phân li thành ion như sau :

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

hằng số phân li vô cùng nhỏ ($\approx 10^{-33}$ ở 25°C). Độ dẫn điện riêng của amoniac nhỏ hơn nước rất nhiều. Khi hòa tan kim loại kiềm vào amoniac, ion kim loại và electron bị sonvat hóa bởi amoniac theo sơ đồ :

$$M + yNH_3 \rightleftharpoons M(NH_3)^+_{(y-x)} + \bar{e}\,(NH_3)_x$$

Các electron phân bố ở các lỗ trống trong dung môi tạo thành mầu xanh lơ và có độ dẫn điện cao : khi dung dịch rất loãng, độ dẫn điện do ion kim loại kiềm và electron bị sonvat hóa gây ra. Dung dịch đặc dẫn làm độ dẫn điện giảm đi. Điều đó chứng tỏ rằng có hiện tượng tạo thành cặp ion. Cặp ion tạo thành từ các đime nghịch từ của hai ion kim loại và hai electron. Khi nồng độ kim loại kiềm lớn hơn 0,1mol/lít, độ dẫn điện lại tăng do độ sonvat hóa của các electron giảm. Khi nồng độ kim loại kiềm tăng hơn nữa, số lượng electron bị sonvat hóa ở trong dung dịch càng nhiều nhưng độ sonvat hóa càng giảm, các electron ở gần nhau đến mức các hàm sóng của chúng có thể xen phủ. Lúc đó, dung dịch có độ dẫn điện của kim loại và lớn hơn độ dẫn điện dung dịch nước chất điện li hàng ngàn lần.

Dung dịch electron sonvat hóa có thể điều chế bằng cách hòa tan kim loại kiềm vào các dung môi như các amin, các ete hexametylphotphotriamit $[(CH_3)_2N]_3PO$. Ngâm điện cực đồng, platin hoặc một kim loại trơ vào dung dịch hexametylphotphotriamit rồi đặt một thế âm cao lên điện cực, các electron chuyển từ kim loại vào dung dịch, tạo thành các electron sonvat hóa. Phương pháp này được gọi là phương pháp sản catôt các electron sonvat hóa. Trong hexametylphotphotriamit các electron có thể tồn tại ở dạng đơn electron sonvat hóa hoặc lưỡng electron sonvat hóa. Lưỡng electron sonvat hóa là một cặp electron có spin cặp đôi có lớp vỏ sonvat chung tương tác với các cation kim loại của dung dịch : $e_2^{2-} \ldots Na^+$.

Các electron sonvat hóa nhận được bằng phương pháp trên tồn tại ở trạng thái cân bằng với môi trường xung quanh. Nếu chiếu tia Rơnghen, tia gama có năng lượng lớn, dòng electron nhanh (phương pháp hóa phóng xạ) hoặc ánh sáng (phương pháp quang hóa) vào các phân tử, ion hoặc nguyên tử trong các dung môi khác nhau (kể cả nước) ta nhận được các electron sonvat hóa không nằm ở trạng thái cân bằng với môi trường xung quanh. Các electron sonvat hóa là các hạt có khả năng phản ứng cực kì cao, phản ứng với các phân tử dung môi với tốc độ rất lớn. Vì vậy, thời gian sống của các electron sonvat rất ngắn. Thời gian sống của các electron sonvat hóa trong nước nhỏ hơn 10^{-3} giây. Electron sonvat hóa càng ngày càng được lưu tâm, khi nghiên cứu hóa bức xạ ta thấy vai trò chủ chốt của các electron sonvat hóa trong nhiều biến đổi hóa học. Các electron sonvat hóa nhận được bằng phương pháp điện hóa còn dùng để tổng hợp các hợp chất hữu cơ và vô cơ.

Độ dẫn điện của chất điện li rắn nóng chảy.

Độ dẫn điện của chất điện li riêng biệt ở trạng thái nóng chảy phụ thuộc vào kiểu liên kết ở trạng thái rắn. Các muối liên kết ion có độ dẫn điện cao ở trạng thái nóng chảy, còn các chất có liên kết đồng hóa trị ở trạng thái nóng chảy không dẫn điện hoặc dẫn điện kém. Độ dẫn điện của muối ion nóng chảy thường lớn hơn độ dẫn điện của muối này trong dung dịch từ hàng chục đến hàng trăm lần. Nhưng độ dẫn điện của chất nóng chảy thấp hơn độ dẫn điện của kim loại lỏng (Hg, Ga) hàng chục lần. Trong dãy muối LiCl - NaCl - KCl - RbCl - CsCl độ dẫn điện tăng lên khi bán kính cation giảm vì trong các muối nóng chảy không có lớp vỏ sonvat hóa. Độ dẫn điện của muối nóng chảy phụ thuộc vào nhiệt độ theo hệ thức :

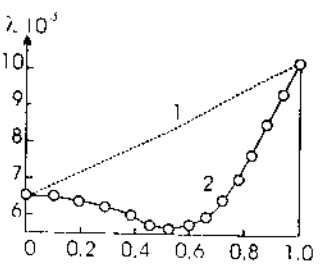
$$\lambda = \lambda_0 \exp\left(-\frac{E_\lambda}{RT}\right) \qquad (6.11)$$

trong đó λ_0 – độ dẫn điện tới hạn, E_λ – năng lượng hoạt hóa độ dẫn điện, T – nhiệt độ.

Trong chất điện li nóng chảy không thể xuất hiện gradien nồng độ mà chỉ có hiện tượng tự khuếch tán. Hệ số tự khuếch tán trong muối nóng chảy gần bằng hệ số tự khuếch tán trong dung dịch nước ở nhiệt độ thường, nhưng quá trình tự khuếch tán của muối nóng chảy rất phức tạp. Trong muối NaCl nóng chảy có mặt cả ion Na^+ và Cl^- lẫn cặp ion Na^+Cl^-: Do đó, không phải chỉ có Na^+ và Cl^- tự khuếch tán mà cả cặp ion cũng tự khuếch tán làm cho độ dẫn điện giảm vì cặp ion không mang điện. Trong thực tế ít sử dụng chất điện li nóng chảy riêng biệt mà là hỗn hợp chất điện li nóng chảy.

Độ dẫn điện đương lượng thay đổi tuyến tính với thành phần hỗn hợp như đối với hệ $NaNO_3$ – KNO_3. Trong các hệ khác, λ không hoàn toàn tuyến tính với thành phần hỗn hợp. Nếu hỗn hợp chất điện li nóng chảy có hóa trị khác nhau hoặc nếu bán kính của các cation (hoặc anion) khác nhau rất nhiều thì sự sai lệch λ càng lớn.

Có nhiều nguyên nhân gây ra sự sai lệch. Trong hệ KCl – LiCl có một cực tiểu của độ dẫn điện khi hàm lượng LiCl trong hỗn hợp còn nhỏ. Số tải cation lớn hơn số tải anion rất nhiều, nghĩa là dòng điện do cation chuyển là chính. Khoảng cách giữa các ion trong LiCl nhỏ hơn trong KCl. Do đó, khi thay dần K^+ bằng Li^+ trong hỗn hợp nóng chảy KCl, mạng lưới anion bị co lại làm cho K^+ khó điện li hơn và độ dẫn điện là do Li^+ đóng góp. Nếu hàm lượng LiCl tăng lên, lượng Li^+ tăng và độ dẫn điện tăng. Trong các hệ bậc hai : $CdCl_2$ – KCl, $PbCl_2$ – KCl, $AlCl_3$ – NaCl, $ZrCl_4$ – NaCl, $MgCl_2$ – KCl v.v... quan sát được một cực tiểu rất rõ của độ dẫn điện (hình 6.3) do tạo ion phức trong hỗn hợp. Có nhiều bằng chứng về sự tạo phức khi đo số vận tải.



Hình 6.3. Sự phụ thuộc của λ vào thành phần hệ $CdCl_2$ – KCl :
1) đường tổng độ dẫn ;
2) đường thực nghiệm.

Thí dụ, khi điện phân hệ $PbCl_2$ – KCl, ion Pb^{2+} điện di tới anôt vì Pb^{2+} tham gia vào thành phần anion phức. Trong các hệ này, các ion kết hợp với nhau yếu hơn trong các hệ chất điện li nóng chảy riêng biệt, như trong các hệ $CdCl_2$ – $PbCl_2$, $CdCl_2$ – $BaCl_2$ v.v...

Độ dẫn điện của các tinh thể ion và chất siêu dẫn ion.

Bằng phương pháp đo số vận tải ta thấy, α –AgI có độ dẫn cation : số vận tải cation bằng đơn vị, còn số vận tải anion bằng không. Các cation Ag^+ tách từ anôt vào α –AgI sẽ điện di tới catôt, kết tủa lên catôt. Trong khi đó, chất điện li rắn $PbCl_2$ ở nhiệt độ thường lại có độ dẫn anion : số vận tải anion bằng đơn vị, còn số vận tải cation bằng không. Có chất điện li rắn ở nhiệt độ thường lại dẫn điện electron (thí dụ CuCl) : số vận tải electron bằng đơn vị, còn số vận tải cation (hoặc anion) đều bằng không.

Độ dẫn điện ion của các tinh thể ion phụ thuộc vào độ sạch của hóa chất nghiên cứu, thể hiện rõ rệt ở nhiệt độ thấp. Khu nhiệt độ thấp là miền độ dẫn cấu trúc nhạy. Ở nhiệt độ cao hơn, độ dẫn không phụ thuộc vào độ sạch. Miền nhiệt độ này được gọi là miền độ dẫn riêng.

Nguyên nhân gây nên độ dẫn ion riêng của chất điện li rắn là do có các khuyết tật trong cấu trúc tinh thể của nó. Nếu tinh thể ion không sạch, thí dụ thêm $SrCl_2$ vào KCl, một phần ion Sr^{2+} thay thế chỗ của K^+ ở các nút mạng lưới. Vì điện tích dương của Sr^{2+} cao hơn K^+ và để tinh thể ion này trung hòa điện tích, trong tinh thể phải xuất hiện một số lỗ trống cation tương ứng làm độ dẫn điện tăng lên. Ở nhiệt độ cao, nồng độ riêng của các lỗ trống trong tinh thể lớn hơn nồng độ lỗ trống

khi có mặt ion lạ. Do đó, miền nhiệt độ cao được gọi là miền độ dẫn riêng. Nhiều chất điện li rắn có độ dẫn ion cao ở nhiệt độ thường. Những chất điện li rắn này được gọi là những chất siêu dẫn ion : α - AgI và những hợp chất của nó kiểu MAg_4I_5, trong đó M =Rb^+, K^+, NH_4^+ ; α -Ag_2HgI_4 và những muối kép của AgI với tetraalkylamoniiođua : $[(CH_3)_4N]_2$. $Ag_{13}I_{15}$; những muối kép AgI với piriđin iođua $(C_5H_5NH).Ag_4I_5$.

Ag_3SI, Ag_3SBr, α -Ag_2SO_4, α -Cu_2HgI_4, α -Li_2SO_4, α -$Ag_{1,14}Cu_{0,86}HgI_4$ α-Li_2WO_4 là những chất siêu dẫn ion. β -glinozem $Na_2O.11Al_2O_3$, một vài ferit (KFe_5O_8, KFe_7O_{11}) là những chất có độ dẫn electron cao. Trong số chất điện li rắn thì $RbAg_4I_5$ là một chất dẫn điện vào loại tốt nhất.

§7. Tốc độ chuyển động tuyệt đối và linh độ ion

Nếu đặt một điện trường giữa hai điện cực ngâm vào dung dịch chất điện li, dưới tác dụng của điện trường, ion dương chuyển về cực âm (catôt), ion âm về cực dương (anôt). Coi ion như những quả cầu chuyển động trong môi trường có độ nhớt η dưới tác dụng của lực điện trường. Tốc độ chuyển động của các ion không đổi nếu lực tác dụng của điện trường F_E bằng lực ma sát F_{MS}.

Nếu gọi E là điện trường thì lực tác dụng lên ion có điện tích ze (z- hóa trị, e- điện tích của electron) bằng :

$$F_E = zeE \qquad (7.1)$$

Lực ma sát F_{MS} tỉ lệ với độ nhớt η của môi trường, bán kính r của ion và tốc độ chuyển động v của ion :

$$F_{MS} = 6\pi\eta rv \qquad (7.2)$$

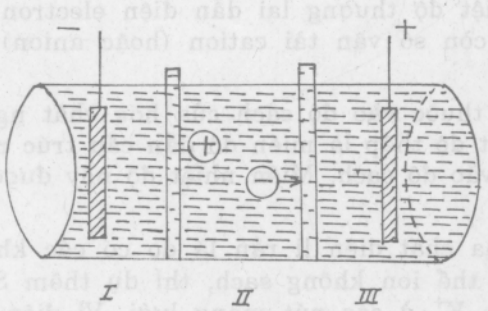
Khi ion chuyển động với tốc độ không đổi thì : $F_{MS} = F_E$.

Do đó : $6\pi\eta rv = zeE$

Suy ra :

$$v = \frac{zeE}{6\pi\eta r} = \frac{F_E}{6\pi\eta r} \qquad (7.3)$$

Phương trình (7.3) được gọi là phương trình Stokes. Từ phương trình Stokes ta thấy rằng, tốc độ chuyển động của ion tỉ lệ nghịch với bán kính ion và tỉ lệ thuận với lực tác dụng của điện trường. Nếu E = 1 V/cm thì $v_o = \frac{ze}{6\pi\eta r}$ được gọi là tốc độ tuyệt đối (hay linh độ) của ion. Vậy, tốc độ chuyển động của ion ở E = 1 V/cm được gọi là tốc độ tuyệt đối của ion.



Hình 7.1. Sự chuyển động của các ion dưới tác dụng của điện trường.

Thay v_o vào (7.3) ta được :

$$v = v_oE \qquad (7.4)$$

Trong phương trình Stokes (7.3) phải tính theo bán kính hiệu dụng của ion, tức là bán kính ion cộng với chiều dày của lớp hiđrat hóa.

Giả dụ ta đổ đầy dung dịch chất điện li vào ống hình trụ, ở hai đầu có hai điện cực (hình 7.1).

Dưới tác dụng của điện trường, cation chuyển về cực âm với tốc độ u cm/giây, anion về cực dương với tốc độ v cm/giây. Nếu gọi S là diện tích tiết diện thẳng của ống thì thể tích dung dịch do cation chuyển về cực âm là u.Scm^3, thể tích do anion chuyển : v.S cm^3. Để đơn giản, cho S = 1cm^2, thể tích do cation chuyển là u cm^3, thể tích do anion chuyển là v cm^3. Nếu nồng độ dung dịch là C mol/l thì trong 1 cm^3 dung dịch, nồng độ bằng C/1000, số hạt trong 1 cm^3 này bằng CN/1000 (trong đó N – số Avogadro). Nếu α là độ phân li thì số hạt đã phân li là αCN/1000. Mỗi hạt phân li thành γ_+ cation và γ_- anion. Vậy, số cation trong 1 cm^3 dung dịch là $\alpha CN\gamma_+/1000$, số anion trong 1cm^3 là $\alpha CN_\gamma/1000$. Số cation trong u cm^3 bằng : $n_+ = u.\alpha CN_{\gamma+}/1000$ nhưng theo (7.4) : $u = u_oE$, nên : $n_+ = u_0E\alpha CN\gamma_+/1000$.

Tương tự, số anion có trong v cm^3 dung dịch bằng :

$$n = v.\alpha CN\gamma_-/1000 = v_oE.\alpha CN\gamma_-/1000$$

Lượng điện do cation chuyển bằng tích của số cation với điện tích của nó :

$$Q_+ = u_o E \frac{\alpha CN\gamma_+}{1000} . z_+ e \qquad (7.5)$$

Tương tự, lượng điện do anion chuyển bằng :

$$Q_- = v_o E \frac{\alpha CN\gamma_-}{1000} . z_- e \qquad (7.6)$$

Lượng điện chạy qua trong thời gian 1 giây bằng tổng lượng điện do cation và anion chuyển :

$$Q = Q_+ + Q_- = 0{,}001\alpha CNe(u_oz_+\gamma_+ + v_oz_-\gamma_-).E \qquad (7.7)$$

Trong dung dịch, tổng điện tích cation bằng tổng điện tích anion (còn gọi là định luật trung hòa điện tích của dung dịch) :

$$\gamma_+z_+ = \gamma_-z_- = \gamma_iz_i \qquad (7.8)$$

eN = F = 96500 culông. Suy ra :

$$Q = 0{,}001\ \alpha\ CF\gamma_iz_i(u_o + v_o)E \qquad (7.9)$$

Nhưng lượng điện bằng cường độ dòng điện i nhân với thời gian t : Q = it. Vì t = 1 giây (theo giả thiết ban đầu), ta có :

$$Q = i = 0{,}001\alpha CF\gamma_iz_i(u_o + v_o)E \qquad (7.10)$$

Nhưng $i = \chi E$, nên :

$$i = \chi E = 0{,}001\alpha CF\gamma_iz_i(u_0 + v_0)E$$

suy ra độ dẫn điện riêng bằng :

$$\chi = 0{,}001\alpha CF\gamma_iz_i(u_o + v_o) \qquad (7.11)$$

Vì C tính theo nồng độ mol/lít nên độ dẫn điện phân tử bằng :

$$\bar{\lambda} = \frac{1000\chi}{C} = \frac{1000 . 0{,}001\alpha CF\gamma_i z_i (u_o + v_o)}{C}$$

$$\bar{\lambda} = \alpha F\gamma_i z_i (u_o + v_o)$$

Số đương lượng gam bằng số mol chia cho hóa trị, suy ra :

$$\lambda = \frac{\bar{\lambda}}{\gamma_i z_i} = \alpha F (u_o + v_o) = \alpha(Fu_o + Fv_o) \qquad (7.13)$$

So sánh công thức (6.8) với công thức (7.13) ta được :

$$\lambda_o^+ = F u_o = U \text{ và } \lambda_o^- = Fv_o = V \qquad (7.14)$$

Từ công thức (7.14) ta thấy : độ dẫn điện đương lượng của từng ion là do linh độ ion quyết định. U và V là linh độ ion.

Bảng 7.1 **Linh độ ion ở 25°C của một ion trong dung dịch nước.**

Ion	Linh độ ion $\Omega^{-1}cm^2dlg^{-1}$	Ion	Linh độ ion $\Omega^{-1}cm^2dlg^{-1}$	Ion	Linh độ ion $\Omega^{-1}cm^2dlg^{-1}$	Ion	Linh độ ion $\Omega^{-1}cm^2dlg^{-1}$
H^+	362	$1/2\ Ca^{2+}$	62	I^-	80	$1/4\ Fe(CN)_6^{4-}$	114
K^+	76	$1/2\ Ba^{2+}$	66	Cl^-	79	$1/3\ Fe(CN)_6^{3-}$	104
Na^+	52	$1/2\ Sr^{2+}$	62	NO_3^-	74	$1/3\ PO_4^{3-}$	80
Li^+	39	$1/2Zn^{2+}$	56	ClO_3^-	41	$1/2\ C_2O_4^{2-}$	74
Ag^+	64	$1/2Cu^{2+}$	57	ClO_4^-	71	$1/2\ CO_3^{2-}$	70
Tl^+	75	OH^-	205	$1/2\ SO_4^{2-}$	83	CH_3COO^-	42
$1/2\ Mg^{2+}$	55	Br^-	81	$1/2\ CrO_4^{2-}$	82		

Tốc độ chuyển động tuyệt đối của cation bằng

$$u_o = \frac{F_E^o}{6\pi\eta r_+} \tag{7.15}$$

và của anion bằng :

$$v_o = \frac{F_E^o}{6\pi\eta r_-} \tag{7.16}$$

Kết hợp hai công thức (7.13) và (7.14) ta được :

$$\lambda = \alpha(\lambda_o^+ + \lambda_o^-) = \alpha(U + V) \tag{7.17}$$

Ở độ pha loãng vô cùng $\alpha = 1$, công thức (7.17) có thể viết thành :

$$\lambda_o = \lambda_o^+ + \lambda_o^- = U + V = Fu_o + Fv_o \tag{7.18}$$

Thay u_0 và v_0 từ hai công thức (7.15) và (7.16) vào công thức (7.18) ta được :

$$\lambda_o = F(u_o + v_o) = \frac{F F_E^o}{6\pi}\left(\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}\right)\cdot\frac{1}{\eta}$$

Đối với một chất điện li nhất định bán kính cation và anion không đổi ; nên

$$\frac{F F_E^o}{6\pi}\left(\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}\right) = \text{const.}$$

suy ra :

$$\lambda_o = \frac{\text{const}}{\eta} \qquad \text{hay} \qquad \lambda_o.\eta = \text{const} \tag{7.19}$$

Công thức (7.19) được gọi là công thức Walden. Mỗi dung môi có một độ nhớt nhất định. Theo định luật Walden, mỗi dung môi có một λ_o. Cùng một chất điện li, ở các dung môi khác nhau, độ dẫn điện đương lượng khác nhau.

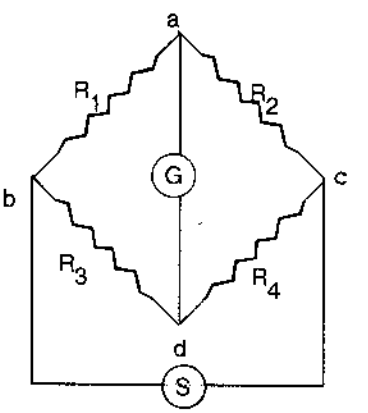
Bảng 7.2. **Giá trị $\lambda_0.\eta$ đối với các dung dịch tetraetylamoni iodua ở các dung môi khác nhau**

Dung môi	CH_3OH	$CH_3-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-CH_3$	CH_3CN	$C_2H_4Cl_2$	CH_3NO_2
$\lambda_o\eta$	0,63	0,66	0,63	0,60	0,69

§8. Phương pháp đo độ dẫn điện và ứng dụng của nó

1. Phương pháp đo

Thường đo điện trở của dung dịch chất điện li bằng cầu Wheatstone (xem hình 8.1). Bốn vai cầu đo – ab, ac, bd và cd – có điện trở tương ứng là R_1, R_2, R_3 và R_4 ; nguồn điện S nối với các điểm b và c ; G là dụng cụ chỉ không.



Hình 8.1. Cầu đo Wheatstone.

Nếu V_1, V_2, V_3 và V_4 là sự sụt thế ở 4 vai cầu đo có điện trở R_1, R_2, R_3 và R_4 ; cường độ dòng điện đi qua 4 vai cầu đó bằng I_1, I_2, I_3, I_4. Theo định luật Ohm ta có :

$$V_1 = I_1R_1 \qquad V_3 = I_3R_3$$
$$V_2 = I_2R_2 \qquad V_4 = I_4R_4$$

Các điện trở chọn thế nào để không có dòng điện chạy qua điện kế G, nghĩa là để cầu cân bằng ; các điểm a, d có cùng một giá trị thế. Vì các vai cầu ab và bd nối ở b và thế của điểm a và d bằng nhau, nên sự sụt thế V_1 trên ab bằng sự sụt thế V_3 trên bd. Tương tự, sự sụt thế trên ac bằng sự sụt thế trên cd. Ta có : $I_1R_1 = I_3R_3$, $I_2R_2 = I_4R_4$.

Suy ra :
$$\frac{I_1R_1}{I_2R_2} = \frac{I_3R_3}{I_4R_4}$$

Khi cầu cân bằng, dòng đi qua ad bằng không ; Cường độ dòng chạy qua ab và ac bằng nhau :

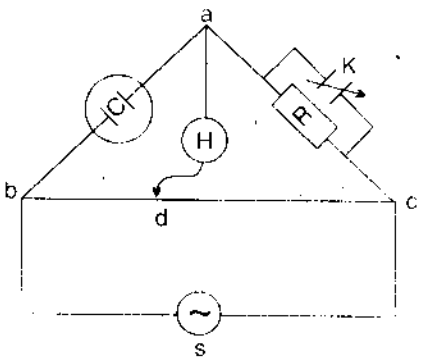
$$I_1 = I_2$$

Tương tự, ta có : $I_3 = I_4$. Vậy, khi cầu cân bằng ta có :

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4} \qquad (8.1)$$

Nếu biết điện trở của 3 vai cầu đó, ta dễ dàng tính được điện trở vai cầu còn lại. Trong thực tế, R_1 thường là điện trở chưa biết, R_2 là hộp điện trở ; R_3 và R_4 có thể thay bằng một dây dẫn đồng nhất bdc. Điểm d là điểm dịch chuyển con chạy trên dây để xác định vị trí cầu cân bằng.

Nguồn điện S có thể là nguồn điện một chiều. Nhưng dòng điện một chiều chạy qua chất điện li làm thay đổi thành phần dung dịch và làm khí thoát trên điện cực. Điều đó làm độ dẫn điện của dung dịch thay đổi. Do khí thoát ra, xuất hiện suất điện động phân cực, cản trở dòng điện chạy qua dung dịch. Những khó khăn trên có thể khắc phục được bằng cách sử dụng các điện cực không phân cực và dùng các dòng điện nhỏ để không làm thay đổi nồng độ.



Hình 8.2. Sơ đồ đo độ dẫn điện bằng dòng xoay chiều.

Nhưng thường đo độ dẫn điện của dung dịch bằng dòng xoay chiều nhỏ có tần số lớn do Kohlrausch đề xướng (1868). Khi dùng tần số cao, chiều dòng điện thay đổi hàng ngàn lần trong một giây nên sự phân cực do mỗi lần đổi chiều dòng điện hoàn toàn bị lần đổi chiều tiếp sau trung hòa.

Sơ đồ đo độ dẫn điện bằng dòng xoay chiều tần số cao chỉ trên hình 8.2. Nguồn điện xoay chiều tần số cao thường là máy phát điện âm tần, hoặc là cuộn cảm ứng.

Đổ dung dịch vào bình C. Mắc bình vào nhánh ab ; nhánh ac mắc hộp điện trở, nguồn điện xoay chiều S, ống nghe là H. Trong phòng thí nghiệm, đoạn dây bc là hợp kim manganin dài 1 m, kéo căng trên một thước có thang chia hoặc cuộn trên một cái trống làm bằng chất cách điện (thành phần hợp kim manganin : 85%Cu, 12%Mn, 3%Ni). Điểm d là điểm tiếp xúc của con chạy với sợi dây. Lúc cầu cân bằng, điểm dịch chuyển d' cho tiếng kêu trong ống nghe là cực tiểu. Vì dây dẫn bc hoàn toàn đồng nhất nên tỉ số điện trở của hai đoạn của dây manganin này bằng tỉ số chiều dài bd và dc. Bình đo độ dẫn điện đóng vai trò quan trọng trong phương pháp đo độ dẫn điện. Điện trở của dung dịch phụ thuộc vào nồng độ chất điện li, diện tích các điện cực, khoảng cách giữa các điện cực, thể tích dung dịch. Do đó, hình dạng điện cực và vị trí điện cực trong tất cả các phép đo đều phải cố định.

Nếu khoảng cách giữa các điện cực của bình đo là l, diện tích điện cực là S và hệ số phụ thuộc vào đặc điểm hình học của bình đo là f thì độ dẫn điện riêng có thể tính theo công thức :

$$R = \frac{1}{\chi} \cdot f \cdot \frac{l}{S} \qquad (8.2)$$

Trong đó R – Điện trở của dung dịch. Vì tất cả các đại lượng f, l và S đều cố định nên biểu thức (8.2) có thể viết thành :

$$\chi = \frac{K}{R} \qquad (8.3)$$

Trong đó K – hệ số tỉ lệ, được gọi là hằng số bình, có thứ nguyên cm^{-1}. Thường xác định hằng số bình bằng cách đo độ dẫn điện của dung dịch chất điện li đã biết χ. Sau khi xác định hằng số bình, ta có thể xác định được χ của dung dịch nghiên cứu.

2. Ứng dụng

a) Xác định độ phân li α của chất điện li yếu. Độ dẫn điện đương lượng của chất điện li yếu được xác định theo biểu thức :

$$\lambda_c = \alpha (U + V)$$

Ở độ pha loãng vô cùng :

$$\lambda_o = U + V$$

Suy ra :

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_o} = \frac{\lambda_c}{U + V} = \frac{\lambda_c}{\lambda_+ + \lambda_-} \qquad (8.4)$$

Các giá trị U.V (hay $\lambda_+ \lambda_-$) tìm được ở các bảng tra cứu. λ_c – độ dẫn điện đương lượng ở nồng độ định khảo sát α.

b) Xác định độ hòa tan S của hợp chất khó tan. Giả dụ rằng muối ít tan phân li theo sơ đồ :

$$MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$$

Độ tan của muối này bằng S, còn dung dịch bão hòa muối có độ dẫn điện riêng χ thì độ dẫn điện đương lượng của dung dịch bằng :

$$\lambda = 1000 . \frac{\chi}{S}$$

Dung dịch bão hòa của muối này có nồng độ tương đối loãng, độ dẫn điện đương lượng thực tế bằng độ dẫn điện đương lượng ở độ pha loãng vô cùng của muối là λ_o. Ta có thể tính được λ_c dựa vào định luật Kohlrausch :

$$\lambda_c = U + V = 1000 . \frac{\chi}{S}$$

Suy ra :

$$S = \frac{\chi}{U + V} . 1000 \qquad (8.5)$$

U, V có thể tra cứu ở các bảng cho sẵn ; ta chỉ cần đo χ là tính được S.

c) Xác định thành phần của phức chất. Phương pháp đo độ dẫn điện là một trong các phương pháp nghiên cứu phức chất, nghiên cứu các tính chất của phức chất, xác định cấu trúc của phức và tính hằng số không bền. Ở cùng độ pha loãng, độ dẫn điện phân tử tăng theo số ion do phức chất phân li ra.

Thí dụ, $K[PtNH_3Cl_3]$ và $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ đều phân li thành hai ion, nhưng chất thứ nhất có độ dẫn điện phân tử lại lớn hơn 10 lần chất thứ hai. Trong trường hợp chung, ion phức $RA^{(m-n)}$ như $[PtNH_3Cl_3]^-$, $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$ tạo thành theo sơ đồ :

$$RA^{(m-n)} \rightleftharpoons R^{m+} + A^{n-} \qquad (8.6)$$

Áp dụng định luật tác dụng khối lượng, ta có :

$$K_i = \frac{a_{R^{m+}} . a_{A^{n-}}}{a_{RA^{(m-n)}}} \qquad (8.7)$$

K_i được gọi là hằng số không bền của ion phức. Nếu K_i càng lớn, phức chất càng phân li thành các ion đơn giản và độ bền của phức càng giảm. Vì vậy, đại lượng nghịch đảo của K_i được gọi là hằng số bền của ion phức.

Giả dụ không có ion phức $RA^{(m-n)}$, độ dẫn điện đương lượng của các ion R^{m+} và A^{n-} ở độ pha loãng vô cùng bằng :

$$\lambda_o = \frac{1000 . \chi_o}{C_k}$$

trong đó χ_0 - độ dẫn điện riêng của các ion đơn giản ở nồng độ rất loãng C_k. Nhưng $\lambda_0 = U + V$

hay $$\lambda_o = m\lambda_{R^{m+}} + n\lambda_{A^{n-}} = \frac{1000\chi_o}{C_k}$$

Độ dẫn điện ion phức :

$$\lambda_{RA^{(m-n)}} = \frac{1000.\chi_k}{C_k}$$

Trong đó χ_k - độ dẫn điện riêng của ion phức ở nồng độ rất loãng C_k. Do tạo thành ion phức $RA^{(m-n)}$ nên độ dẫn điện của dung dịch giảm đi. Vậy độ dẫn điện của dung dịch phức phân li thành ion bằng hiệu của độ dẫn điện của các ion đơn giản và độ dẫn điện của ion phức :

$$m\lambda_{R^{m+}} + n\lambda_{A^{n-}} - \lambda_{RA^{(m-n)}} = \frac{1000\chi_0}{C_k} - \frac{1000\chi_k}{C_k}$$

hay :

$$C_k\, m\lambda_{R^{m+}} + C_K n\lambda_{A^{n-}} - C_k\lambda_{RA^{(m-n)}} = 1000(\chi_o - \chi_c)$$

Trong biểu thức này, χ_0 - độ dẫn điện riêng của dung dịch không tạo phức, χ_k - độ dẫn điện riêng của ion phức, C_k - nồng độ ion phức (mol/l), n - điện tích ion A^{n-}, m - điện tích ion R^{m+}, $\lambda_{A^{n-}}$ - độ dẫn điện đương lượng của ion A^{n-}, $\lambda_{R^{m+}}$ - độ dẫn điện đương lượng của cation R^{m+} và $\lambda_{RA^{(m-n)}}$ - độ dẫn điện đương lượng của ion $RA^{(m-n)}$.

Độ dẫn điện đương lượng của các ion đơn giản có thể xác định được, dựa vào phương trình (6.7) và (6.8), ta có :

$$\lambda_o = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-)$$

Trong nhiều trường hợp, độ dẫn điện đương lượng của các ion này có thể tìm trong bảng tra cứu.

Khi ion phức không mang điện tích và m = n, độ dẫn điện của phức $RA^{(m-n)}$ bằng không. Trong trường hợp chung, m ≠ n, độ dẫn điện của ion phức liên hệ với độ dẫn điện của ligan anion theo biểu thức :

$$\lambda_{RA^{(m-n)}} = \frac{n-m}{m}\lambda_A \qquad (8.9)$$

hay với độ dẫn điện của cation R^{m+} theo biểu thức :

$$\lambda_{RA^{(m-n)}} = \frac{m-n}{m}\lambda_R \qquad (8.10)$$

Xuất phát từ phương trình (8.6), đại lượng K_i từ (8.7) sẽ bằng :

$$K_i = \frac{(C_R^o - C_k)(C_A^o - C_k)}{C_k} \qquad (8.11)$$

trong đó C_R^o - nồng độ ban đầu của R^{m+}, C_A^o - nồng độ ban đầu của A^{n-}.

Từ các phương trình (8.8) và (8.9) hay (8.10) ta tìm được nồng độ $RA^{(m-n)}$ (tức nồng độ C_k). Tính được C_k, ta xác định được K_i của phức theo phương trình (8.11).

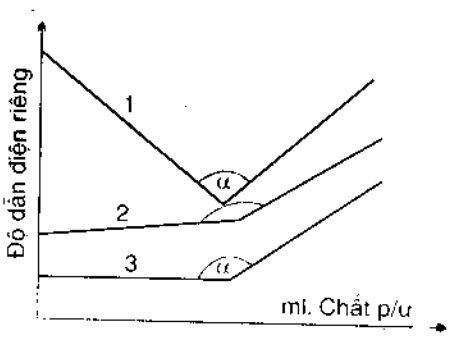
d) Chuẩn độ dẫn điện kế (CĐDĐK). Chuẩn độ dẫn điện kế là phương pháp phân tích dựa vào sự biến thiên của độ dẫn điện của dung dịch nghiên cứu do xảy ra phản ứng giữa chất nghiên cứu và chất chuẩn độ trong thời gian chuẩn độ. Trong phương pháp này, người ta đo độ dẫn điện riêng χ, nhưng khi tính, lại dùng độ dẫn điện đương lượng (theo công thức (6.2)).

Các kết quả đo độ dẫn điện trong quá trình chuẩn độ được biểu diễn bằng đồ thị. Khi chuẩn độ, cần biết các giá trị : độ phân li α, độ tan...

Ta nghiên cứu quá trình chuẩn độ điện kế bằng thí dụ sau đây : Giả dụ trong dung dịch có chất điện li mạnh AB phân li hoàn toàn : $AB \rightarrow A^+ + B^-$ chuẩn độ bằng dung dịch chất điện li mạnh CD phân li hoàn toàn. Kết quả phản ứng chuẩn độ cho một hợp chất ít tan AD. Phản ứng xảy ra trong dung dịch sau : $A^+ + B^- + C^+ + D^- \rightarrow AD + C^+ + B^-$.

Do thành phần dung dịch biến đổi trong quá trình chuẩn độ nên độ dẫn điện của dung dịch chất điện li cũng biến đổi theo. Do quá trình chuẩn độ, A^+ tạo thành hợp chất ít tan với D^- ; thay vào đó, dung dịch xuất hiện ion C^+. Linh độ ion A^+ khác linh độ của C^+. Vì vậy, độ dẫn điện của dung dịch thay đổi dần. Khi vượt quá điểm tương đương, nếu tiếp tục cho dung dịch CD vào dung dịch chuẩn, trong bình đo độ dẫn điện lúc này xuất hiện D^- làm cho độ dẫn điện của dung dịch thay đổi rõ rệt.

Nếu linh độ $u_{A^+} > u_{C^+}$ thì độ dẫn điện giảm (hình 8.3). Nếu $u_{A^+} < u_{C^+}$ độ dẫn điện tăng (đường 2, hình 8.3) ; nếu $u_{A^+} \cong u_{C^+}$, độ dẫn điện không đổi (đường 3). Trong cả ba trường hợp, sau điểm tương đương, độ dẫn điện đều tăng do xuất hiện dư ion C^+ và D^-. Đường chuẩn độ dẫn điện kế tạo thành một điểm gẫy khúc. Điểm đó là điểm tương đương.



Hình 8.3. Ba dạng đường cong chuẩn độ dẫn điện kế :
1) $u_{A^+} > u_{C^+}$; 2) $u_{A^+} < u_{C^+}$; 3) $u_{A^+} = u_{C^+}$

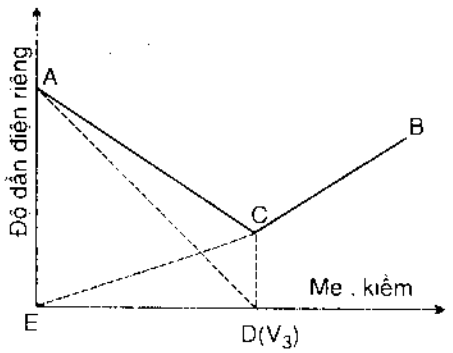
Ta hãy xét một vài thí dụ chuẩn độ axit bằng bazơ. Khi chuẩn độ axit bằng bazơ, H^+ và OH^- tạo thành hợp chất ít phân li : $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$

Do đó, khi chuẩn độ, các ion H^+ có linh độ ion rất lớn (362 $\Omega^{-1}.cm^2$) bị thay thế dần bằng các ion có linh độ bé hơn nhiều (thí dụ, thay thế ion H^+ bằng Na^+ có linh độ 52 $\Omega^{-1}.cm^2$ hay ion K^+ có linh độ ion 76$\Omega^{-1}.cm^2$).

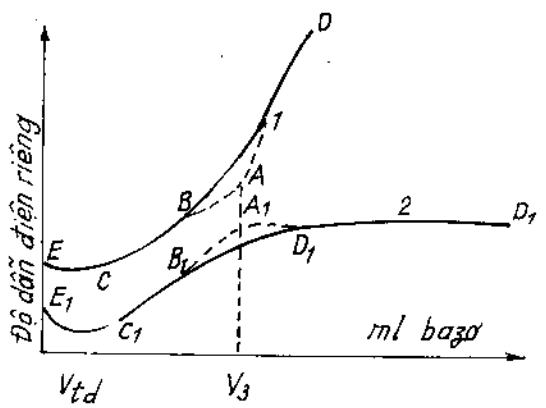
Nếu chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh theo phương trình sau đây :

$$H^+ + Cl^- + K^+ + OH^- \longrightarrow H_2O + K^+ + Cl^-$$

trong quá trình chuẩn độ, H^+ mất dần vì kết hợp với OH^- thành nước. Thay vào đó, lúc này xuất hiện ion K^+ có linh độ nhỏ hơn. Độ dẫn điện của dung dịch là tổng độ dẫn điện của từng ion. Càng thêm kiềm vào dung dịch, độ dẫn điện càng giảm đều cho đến điểm tương đương. Sau điểm tương đương, nếu tiếp tục cho KOH vào, độ dẫn điện tăng do xuất hiện dư K^+ và OH^-. Đường cong chuẩn độ dẫn điện kế axit mạnh bằng bazơ mạnh biểu diễn trên hình 8.4. Trên trục hoành ghi thể tích KOH dùng để chuẩn độ, trục tung ghi độ dẫn điện riêng của dung dịch bắt đầu từ một điểm E nào đó tương ứng với độ dẫn điện của dung môi. Đoạn AC chỉ sự thay đổi độ dẫn điện của dung dịch trong quá trình chuẩn độ, được gọi là đường trung hòa. Đường trung hòa do hai đường gộp thành : "đường axit" (đoạn AD) là đường biểu diễn sự biến thiên



Hình 8.4. Đường chuẩn độ dẫn điện kế của axit mạnh bằng bazơ mạnh.



Hình 8.5. Đường cong chuẩn độ dẫn điện kế axit yếu bằng bazơ mạnh (1) và bằng bazơ yếu (2).

độ dẫn điện tương ứng với sự biến thiên nồng độ axit và "đường muối" (đoạn EC) là đường biểu diễn sự biến thiên nồng độ muối tạo thành.

Đoạn CB đặc trưng cho sự tăng độ dẫn điện do kiềm dư trong dung dịch sau điểm tương đương. Điểm cực tiểu C là điểm tương đương. Nếu chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh thì lúc đầu độ dẫn điện của dung dịch giảm do tạo thành muối của bazơ mạnh và axit yếu (thí dụ KCH_3COO) (đoạn EC hình 8.5). Muối KCH_3COO có cùng anion CH_3COO^- với axit axetic ít phân li. Vì KCH_3COO là muối của bazơ mạnh với axit yếu nên phân li tốt hơn thành các ion CH_3OO^- và K^+. Ion CH_3COO^- của muối làm cho cân bằng của axit axetic : $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ chuyển sang trái. Càng thêm kiềm vào thì độ dẫn điện của muối KCH_3COO càng vượt rất nhanh độ dẫn điện của axit axetic nên độ dẫn điện của dung dịch bắt đầu tăng (đoạn CB hình 8.5 đường 1). Sau khi đạt điểm tương đương V_{td}, độ dẫn điện của dung dịch tăng nhanh hơn nữa do kiềm dư (đoạn AD, đường 1, hình 8.5).

Nếu chuẩn độ axit yếu bằng bazơ yếu (thí dụ, chuẩn độ axit axetic bằng amoniac), cả giai đoạn trước điểm tương đương đều giải thích như đường chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh. Sau khi đạt điểm tương đương, độ dẫn điện không thay đổi (đường A_1D_1 đường 2, hình 8.5).

Phương pháp chuẩn độ dẫn điện kế có thể dùng cho cả các phản ứng thế, tạo phức hay kết tủa. Nó có thể dùng để chuẩn độ một hỗn hợp axit mạnh và yếu hay một axit phân li thành nhiều nấc. Nó có thể dùng cho cả các dung dịch đục và không cần chất chỉ thị màu.

§9. Thuyết Debye - Hückel - Onsager về độ dẫn điện của chất điện li

Khí quyển ion chỉ đối xứng cầu khi ion nằm ở trạng thái ổn định, không chịu tác dụng của điện trường hay của các lực khác làm ion chuyển động. Dưới tác dụng của lực ngoài, thí dụ lực điện trường, ion bắt đầu chuyển động. Lớp khí quyển của ion đang chuyển động sẽ không đối xứng nữa. Mật độ điện tích ở phía sau ion đang chuyển

động lớn hơn mật độ ở phía trước nó. Điện tích tổng cộng của khí quyển ion ngược về dấu với điện tích ion trung tâm đang chuyển động, nghĩa là ở phía sau ion đang chuyển động sẽ dư điện tích trái dấu với ion trung tâm đang chuyển động. Hiện tượng bất đối xứng của khí quyển ion do quá trình phóng thích ion trung tâm kìm hãm tốc độ chuyển động của ion trung tâm. Hiệu ứng kìm hãm tốc độ chuyển động của ion trung tâm được gọi là hiệu ứng phóng thích hay hiệu ứng bất đối xứng.

Tốc độ phá lớp khí quyển ion ở phía trước ion đang chuyển động và tạo thành lớp khí quyển ion mới được đặc trưng bằng thời gian phóng thích khí quyển ion. Sau khi rời bỏ ion trung tâm, khí quyển ion bị mất đi sau một thời gian $4q\theta$, trong đó θ – thời gian phóng thích lớp khí quyển ion, còn q được xác định theo biểu thức :

$$q = \frac{z_+ z_-}{z_+ + z_-} \cdot \frac{\lambda_+ + \lambda_-}{z_+\lambda_- + z_-\lambda_+} \qquad (9.1)$$

Trong trường hợp chất điện li 1-1, khi phân li chỉ cho hai ion, $z_+ = z_-$ nên $q = 0,5$; lúc đó thời gian cần để làm mất khí quyển ion là 2θ. Nếu ion chuyển động với tốc độ không đổi, thì theo phương trình Stokes (7.3) ta có :

$$zeE = 6\pi\eta rv = Kv \text{ với } K = 6\pi\eta r = zeE/v$$

Nếu gradien thế bằng 1 V/cm thì E = 1/300 đơn vị tĩnh điện, còn tốc độ v tính theo phương trình (7.14) bằng λ/F, trong đó F = 96500 culông, do đó

$$K = \frac{zeF}{300\lambda} = 15,4 . 10^{-8} \frac{z}{\lambda} \qquad (9.2)$$

vì $e = 4,8.10^{-10}$ đơn vị tĩnh điện.

Debye – Falkenhagen đã chứng minh rằng, thời gian phóng thích liên hệ với hệ số ma sát K_+ và K_- của cả hai loại ion của chất điện li 1-1 bằng :

$$\theta = \frac{2K_+ K_-}{K_+ + K_-} \cdot \frac{1}{kT\chi^2} \text{ giây} \qquad (9.3)$$

Vì $z_+ = z_-$, $\lambda_+ + \lambda_- = \lambda$; kết hợp (9.2) với (9.3) ta được :

$$\theta = 30,8 . 10^{-8} \frac{z}{\lambda} \cdot \frac{1}{kT\chi^2} \text{ (giây)} \qquad (9.4)$$

Biết rằng $1/\chi$ là bán kính khí quyển ion, thay $1/\chi$ từ công thức (3.8) và (3.9) vào (9.4) ta được :

$$\theta = \frac{71,3 . 10^{-19}}{Cz\lambda} \text{ giây} \qquad (9.5)$$

trong đó C – Nồng độ dung dịch (mol/lít). Đối với đa số dung dịch (trừ các dung dịch axit và bazơ) thì λ bằng khoảng 120 $\Omega^{-1}.cm^2$ ở 25°C, do đó $\theta = \frac{0,6 . 10^{-10}}{Cz}$ (giây). Bởi vậy, trong trường hợp dung dịch điện li 1-1 thời gian phóng thích của khí quyển ion tỉ lệ nghịch với nồng độ của dung dịch và với hóa trị của các ion. Các giá trị gần đúng của thời gian phóng thích đối với các dung dịch chất điện li hóa trị 1-1 có các nồng độ 0,1, 0,01 và 0,001 N bằng một cách tương ứng $0,6.10^{-9}$, $0,6.10^{-8}$ và $0,6.10^{-7}$ giây.

Một yếu tố khác kìm hãm chuyển động của ion trong dung dịch là tác dụng kìm hãm gây nên do chuyển động ngược chiều của khí quyển ion so với ion trung tâm. Hiệu ứng kìm hãm này được gọi là hiệu ứng điện di.

Debye-Hückel tính được lực điện di tác dụng lên ion :

$$F_{dd} = \frac{z_i e\chi}{6\pi\eta} K_i E \tag{9.6}$$

Onsager tính được lực phóng thích tác dụng lên ion :

$$F_{pt} = \frac{e^3 z_i \chi}{6\varepsilon kT} w E \tag{9.7}$$

trong đó w được xác định bằng biểu thức :

$$w = z_+ z_- \cdot \frac{2q}{1 + \sqrt{q}} \tag{9.8}$$

Giá trị q tính theo (9.1)

Nếu ion i chuyển động với tốc độ không đổi v_i, các lực tác dụng ngược chiều lên ion bằng nhau : Lực điện trường $z_i eE$ bằng ba lực tác dụng ngược lại : lực ma sát của dung môi $K_i v_i$, lực phóng thích và lực điện di :

$$z_i eE = K_i v_i + \frac{z_i e\chi}{6\pi\eta} K_i E + \frac{e^3 z_i \chi}{6\varepsilon kT} wE \tag{9.9}$$

Sau khi chia cả hai vế cho $K_i E$, ta được :

$$\frac{v_i}{E} = \frac{z_i e}{K_i} - \frac{z_i e\chi}{6\pi\eta} - \frac{e^3 z_i \chi}{6\varepsilon kT} \cdot \frac{w}{K_i}$$

Nếu E = 1 V/cm, nghĩa là nếu $E = \frac{1}{300}$ đơn vị tĩnh điện thì :

$$v_i = \frac{z_i e}{300 K_i} - \frac{e\chi}{300}\left(\frac{z_i}{6\pi\eta} + \frac{z_i e^2}{6\varepsilon kT} \cdot \frac{w}{K_i}\right) \tag{9.10}$$

Ở dung dịch vô cùng loãng, χ bằng không, phương trình (9.10) có thể viết thành :

$$v_i^o = \frac{z_i e}{300 K_i}$$

Vì $F v_i^o = \lambda_i^o$ nên :

$$\frac{z_i e}{300 K_i} = \frac{\lambda_i^o}{F} \tag{9.11}$$

Tốc độ chuyển động của ion xác định theo (7.13), nghĩa là $v_i = \lambda_i/\alpha F$. Đặt v_i và (9.11) vào (9.10) ta được :

$$\frac{\lambda_i}{\alpha F} = \frac{\lambda_i^o}{F} - \frac{e\chi}{300}\left(\frac{z_i}{6\pi\eta} + \frac{e^2 z_i}{6\varepsilon kT} \cdot \frac{w}{K_i}\right) \tag{9.12}$$

Để đơn giản hóa, ta giả thiết rằng chất điện li phân li hoàn toàn, nghĩa là $\alpha = 1$. Giả thiết này chỉ đúng với chất điện li mạnh. Sử dụng phương trình (9.11) để thay thế $\frac{e z_i}{K_i}$ qua giá trị $\frac{300\lambda_i^o}{F}$ phương trình (9.12) được viết thành :

$$\lambda_i = \lambda_i^o - \frac{e\chi}{300}\left(\frac{z_i}{6\pi\eta} F + \frac{300e}{6\varepsilon kT}\lambda_i^o w\right) \tag{9.13}$$

Thay trị số χ từ phương trình (3.8) và (3.9) vào phương trình (9.13), thay giá trị số của e, k, N vào, ta được :

$$\lambda_i = \lambda_i^o - \left[\frac{29,15 z_i}{(\varepsilon T)^{1/2}\eta} + \frac{9,90 . 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}}\lambda_i^o w\right] \sqrt{C_+ z_+^2 + C_- z_-^2} \qquad (9.14)$$

C_+, C_- là nồng độ cation và anion (mol/l) ; ta có thể thay các nồng độ C (đương lượng gam/lít). Do đó,

$$\lambda_i = \lambda_i^o - \left[\frac{29,15 z_i}{(\varepsilon T)^{1/2}\eta} + \frac{9,90 . 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}}\lambda_i^o w\right] \sqrt{C(z_+ + z_-)} \qquad (9.15)$$

Vì $C = C_+ z_+ = C_- z_-$.

Độ dẫn điện đương lượng của chất điện li bằng tổng độ dẫn điện của các ion riêng của chất điện li. Từ phương trình (9.15) ta được :

$$\lambda = \lambda_o - \left[\frac{29,15(z_+ + z_-)}{(\varepsilon T)^{1/2}\eta} + \frac{9,90 . 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}}\lambda_o w\right] \sqrt{C(z_+ + z_-)} \qquad (9.16)$$

Trong trường hợp chất điện li 1-1, ta có $z_+ = z_- = 1$ và $w = 2 - \sqrt{2}$, phương trình (9.16) có dạng :

$$\lambda = \lambda_o - \left[\frac{82,4}{(\varepsilon T)^{1/2}\eta} + \frac{8,20 . 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}}\lambda_o\right] \sqrt{C} \qquad (9.17)$$

Các phương trình (9.14), (9.15), (9.16), (9.17) là các dạng khác nhau của phương trình độ dẫn điện Debye - Hückel - Onsager, hay còn gọi tắt là phương trình Onsager. Số hạng thứ nhất trong dấu ngoặc vuông của phương trình Onsager mô tả hiệu ứng điện di, số hạng thứ hai trong dấu ngoặc vuông mô tả ảnh hưởng của lực phống thích.

Phương trình (9.17) có thể viết dưới dạng khác :

$$\lambda = \lambda_o - (A + B\lambda_o)\sqrt{C} \qquad (9.17a)$$

trong đó

$$A = \frac{82,4}{(\varepsilon T)^{1/2}\eta} \qquad \text{và} \qquad B = \frac{8,20 . 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}}$$

A và B được gọi là các hằng số Onsager, chỉ phụ thuộc vào bản chất dung môi và nhiệt độ.

Trong dung dịch nước, phương trình Onsager rất phù hợp với thực nghiệm, nhưng trong dung dịch có dung môi không phải là nước có sự sai khác giữa lí thuyết và thực nghiệm (xem bảng 9.1). Đó là do chất điện li không phân li hoàn toàn nên số ion có khả năng chuyển dòng điện nhỏ hơn số ion tính theo lí thuyết.

Bảng 9.1. **Độ dốc thực nghiệm và độ dốc tính theo phương trình Onsager cả các dung dịch KI ở 25°C. (Độ dốc là $A + B\lambda_o$).**

Dung môi	ε	Độ dốc	
		thực nghiệm	tính toán
Nước	78,6	73	80
Rượu metylic	31,5	260	268
Etyl xianaxetat	27.7	115	63
Rượu etylic	25,2	209	153
Benzonitril	25,2	263	142
Axeton	20,9	1000	638

Thực ra, giá trị nồng độ phải bằng αC và $\lambda = \alpha\lambda'$, nghĩa là phương trình Onsager có dạng :

$$\lambda = \alpha \underbrace{[\lambda_0 - (A + B\lambda_0)\sqrt{\alpha C}]}_{\lambda'} \qquad (9.18)$$

trong đó λ' là độ dẫn điện đương lượng của một đương lượng ion tự do khi nồng độ αC đlg/l. Từ đó, ta thấy độ phân li α là λ/λ' chứ không phải là λ/λ_0 như thuyết Arrhenius đưa ra. Từ phương trình (9.18) ta thấy rằng đối với tất cả các chất điện li mạnh $\lambda' < \lambda_0$. Bởi vậy, độ phân li thật λ/λ' tiến đến đơn vị nhanh hơn độ phân li $\alpha = \lambda/\lambda_0$ tính theo thuyết Arrhenius. Đối với chất điện li yếu, độ phân li nhỏ và αC cũng nhỏ. Do đó, sự khác nhau giữa λ' và λ_0 không nhiều nên độ phân li gần bằng tỉ số độ dẫn điện. Phương trình (9.18) có thể viết ở dạng tỉ số hai độ dẫn điện λ/λ_0 :

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \alpha \left[1 - \left(\frac{A}{\lambda_0} + B\right)\sqrt{\alpha C}\right] \qquad (9.18a)$$

Trong trường hợp chất điện li yếu, độ phân li giảm khi nhiệt độ tăng vì các chất này thường có nhiệt phân li dương. Do đó, từ phương trình (9.18a) ta thấy tỉ số độ dẫn điện giảm khi nhiệt độ tăng. Trong trường hợp chất điện li mạnh, α thực tế bằng đơn vị, do đó, phương trình (9.18a) có dạng sau :

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = 1 - \left(\frac{A}{\lambda_0} + B\right)\sqrt{C} \qquad (9.18b)$$

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tỉ số độ dẫn điện do đại lượng $\frac{A}{\lambda_0} + B$ xác định. Đại lượng này tăng theo nhiệt độ. Vì vậy, tỉ số độ dẫn điện giảm khi nhiệt độ tăng. Đại lượng $\frac{A}{\lambda_0} + B$ có thể viết thành $\frac{A + B\lambda_0}{\lambda_0}$, trong đó $A + B\lambda_0$ mô tả độ chuyển động của các ion do ảnh hưởng của các lực tương tác giữa các ion với nhau. Do đó, lực tương tác giữa các ion tăng khi nhiệt độ tăng.

Sự phân tán độ dẫn điện ở tần số cao :

Sự phụ thuộc của độ dẫn điện vào tần số cao thường được gọi là hiệu ứng Debye – Falkenhagen là hệ quả của quá trình phóng thích khí quyển ion.

Nếu dòng xoay chiều đi qua dung dịch có tần số nhỏ hơn thời gian phóng thích khí quyển ion thì lớp khí quyển ion sẽ bị bất đối xứng. Nếu tần số dòng xoay chiều khá cao, ion dường như không chuyển động và lớp khí quyển ion sẽ đối xứng. Do đó, nếu tăng tần số dòng xoay chiều thì lực kìm hãm do hiệu ứng bất đối xứng phải mất dần và làm độ dẫn điện đương lượng tăng lên.

Tần số giới hạn có thể làm xuất hiện độ dẫn điện bất thường tỉ lệ nghịch với thời gian phóng thích θ của khí quyển ion. Theo (9.5), θ bằng $\frac{71,3 \cdot 10^{-10}}{zC\lambda}$ giây, nên γ bằng :

$$\gamma \approx \frac{zC\lambda}{71,3} \cdot 10^{10} \text{ dao động/giây}$$

Chiều dài sóng tần số đổi ra cm bằng cách chia tốc độ ánh sáng (3.10^{10} cm/giây) cho tần số. Đổi chiều dài sóng ra m/giây phải chia thêm cho 100, ta được :

$$\text{Chiều dài sóng} = \frac{2,14}{zC\lambda} \text{ m}$$

Trong trường hợp chất điện li 1 - 1 ở nồng độ C = 0,001 M, hiệu ứng Debye - Falkenhagen xuất hiện khi dùng dòng xoay chiều có chiều dài sóng là 20 m hay tần số 10^9 hertz.

Thí dụ : Cho tốc độ chuyển động là 10^{-3} cm/giây. Tính khoảng cách ion đi được trong một chu kì dòng xoay chiều, nếu dùng dòng xoay chiều có tần số 50 hertz và 10^9 hertz.

Bài giải. Khi dùng tần số 50 hertz, quãng đường ion đi được trong một chu kì : $10^{-3} : 50 = 2.10^{-5}$ cm. Nếu bán kính ion bằng 10^{-8} cm thì khoảng cách này lớn gấp $2.10^{-5} : 10^{-8} = 2000$ lần bán kính ion. Do đó, hiệu ứng phóng thích xuất hiện : phá vỡ lớp khí quyển ion.

Khi dùng tần số $10^{-3} : 10^9 = 10^{-12}$ cm, quãng đường này chỉ bằng $10^{-12} : 10^{-8} = 10^{-4}$ bán kính ion $\left(\frac{1}{10000} \text{ bán kính ion}\right)$. Ion hầu như đứng yên, lớp khí quyển ion không bị phá vỡ nên hiệu ứng Debye - Falkenhagen bị loại bỏ.

Độ dẫn điện ở gradien thế cao : Nếu đặt điện áp 20.000 V/cm vào dung dịch, ion sẽ chuyển động với tốc độ 1 m/giây. Vậy trong thời gian phóng thích θ, ion đi được một khoảng cách lớn hơn chiều dầy hiệu dụng của khí quyển ion rất nhiều. Do đó, ion đang chuyển động thực sự thoát khỏi ảnh hưởng của lớp khí quyển ion vì lớp này không kịp tạo thành. Trong điều kiện này, hai hiệu ứng điện di và phóng thích đều giảm mạnh và ở điện áp khá cao cả hai hiệu ứng này đều mất đi. Trong trường hợp này, độ dẫn điện ở nồng độ bất kì lớn hơn độ dẫn điện đương lượng ở điện áp thấp. Sự tăng độ dẫn điện ở gradien thế cao được gọi là hiệu ứng Wien. Ở các tần số cao hiệu ứng phóng thích mất đi, còn hiệu ứng điện di vẫn có tác dụng. Do đó, hiệu ứng Wien mạnh hơn hiệu ứng Debye - Falkenhagen vì hiệu ứng Wien loại trừ cả hai lực cản (lực cản điện di và lực cản phóng thích), còn hiệu ứng Debye - Falkenhagen chỉ loại trừ hiện tượng phóng thích. Thực nghiệm cho biết hiệu ứng điện di lớn hơn hiệu ứng phóng thích hai lần.

Những thí nghiệm kể trên của Debye - Falkenhagen và Wien là những bằng chứng của thuyết Debye - Hückel về sự tồn tại của khí quyển ion.

§10. Sự kết hợp ion

Từ phương trình Onsager (9.18) ta thấy độ phân li α chỉ là phần chất tan có khả năng chuyển dòng điện ở nồng độ đã cho, nói khác đi, độ phân li là phần chất điện li tồn tại ở dạng ion tự do có khả năng chuyển dòng điện, phần còn lại là các chất điện li nằm ở dạng không bị ion hóa hay không bị phân li. Các ion tự do có thể chuyển động độc lập với nhau ở trong dung dịch. Nhưng do có lực hút tĩnh điện nên các ion mang điện tích trái dấu có khả năng hút lại gần nhau, không tạo thành phân tử mà chỉ đến gần nhau một khoảng cách nhất định để tạo thành cặp ion. Mỗi cặp ion riêng biệt chỉ tồn tại trong một thời gian nhất định. Thí dụ, muối ăn là một chất điện li có cấu trúc tinh thể ion ở trạng thái rắn, khi hòa tan vào dung dịch nước, các ion Na^+ và Cl^- có thể đến gần nhau để tạo thành cặp ion Na^+Cl^- do lực hút tĩnh điện giữa hai ion tích điện trái dấu Na^+ và Cl^-.

Nếu hằng số điện môi của dung môi càng nhỏ, các ion càng dễ tạo thành cặp ion. Kích thước ion càng nhỏ, hóa trị ion càng thấp và hằng số điện môi của môi trường càng cao thì ion càng dễ tạo thành cặp ion. Bjerrum cho rằng, nếu các ion ngược dấu tiến đến gần nhau, chúng chỉ đến gần một khoảng cách tối thiểu nào đó là chúng kết

hợp với nhau và tạo thành cặp ion. Dung dịch chất điện li đối xứng cho cặp ion không tích điện, nhưng có momen lưỡng cực. Trong các dung dịch chất điện li không đối xứng, cặp ion mang điện tích khác với điện tích của các ion dung dịch và có khả năng kết hợp thêm nữa với sự tham gia của các cặp ion. Các cặp ion nằm cân bằng động với các ion của dung dịch. Thời gian tồn tại của mỗi cặp ion riêng biệt không lớn. Một phần ion kết hợp vào các cặp ion. Quá trình tạo cặp ion :

$C^+ + A^- \rightleftharpoons C^+A^-$ có hằng số kết hợp :

$$K_{kh} = \frac{a_{C^+A^-}}{a_{C^+} \cdot a_{A^-}} \qquad (10.1)$$

Các cặp ion khác với các phân tử đồng hóa trị CA, vì các cặp ion được tạo thành chỉ do các lực tĩnh điện và khoảng cách giữa C^+ và A^- trong cặp ion lớn hơn khoảng cách giữa C^+ và A^- trong phân tử CA.

Sử dụng hàm phân bố Boltzmann để tính sự phân bố ion trung tâm, Bjerrum đã tính xác suất W tìm thấy ion trong thể tích hình cầu nào đó có chiều dầy dr ở cách ion trung tâm một khoảng r và tìm thấy sự phụ thuộc W vào r có một cực tiểu ở :

$$r_{min} = \frac{z_+z_-e^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_{k'T}} \qquad (10.2)$$

trong đó ε_0 – hằng số điện môi chân không ($\varepsilon_0 = 0{,}88542.10^{-11}$ F/m).

Ở 20°C, trong dung dịch nước của chất điện li 1 – 1 : $r_{min} = 3{,}56$ Å. ; trong dung dịch chất điện li 2-2 : $r_{min} = 14{,}2$ Å Bjerrum cho rằng tất cả các ion nằm ở bên trong hình cầu có bán kính r_{min} đều kết hợp thành cặp ion, trong khi đó các ion nằm bên ngoài hình cầu này được coi là các ion tự do. Nếu các giá trị r_{min} càng lớn, thể tích xung quanh ion đã cho trong đó có thể tìm thấy các ion tích điện ngược dấu càng lớn, do đó, xác suất tạo cặp ion càng lớn. Lấy tích phân hàm số Wdr từ r đến r_{min} ta tìm được số cặp ion trong dung dịch, do đó, tìm được hằng số K_{kh}. Từ phương trình (10.2) ta thấy, nếu z_+ và z_- càng cao, hằng số điện môi ε của môi trường càng nhỏ thì ion càng dễ kết hợp. Kết luận này đã được kiểm tra bằng dung dịch lantan ferixianua $LaFe(CN)_6$ trong nước và trong hỗn hợp nước với etanol, glycol, axeton, đioxan, glyxin cũng như đối với các dung dịch tetraisoamylamoni nitrat trong các hỗn hợp nước với đioxan. Thuyết Bjerrum xuất phát từ mô hình hình cầu của các ion, không tính đến bản chất gián đoạn của dung môi, sự sonvat hóa cặp ion... Fuoss và Kraus đã hoàn thiện thuyết Bjerrum. Có nhiều loại kết hợp ion : a) các cặp ion tiếp xúc, trong đó cation nằm tiếp xúc trực tiếp với anion ; b) các cặp ion sonvat hóa, trong đó cation và anion liên kết với nhau qua một phân tử dung môi ; c) các cặp ion bị các lớp sonvat hóa ngăn cách, trong đó cation và anion cùng bị giữ thành cặp bởi các lực tĩnh điện, giữa cation và anion có một số phân tử dung môi ; d) các cặp ba ion cation hoặc anion hoặc trung hòa kiểu $C^+A^-C^+$, $A^-C^+A^-$, $A^-C^{++}A^-$; đ) các tứ cực, thí dụ $C^+A^-C^+A^-$ v.v...

Sự tồn tại các cặp ion đã được khẳng định bằng cộng hưởng thuận từ điện tử, cộng hưởng từ hạt nhân.

Cặp ba ion. Nếu nồng độ ion tiếp tục tăng, các cặp ion có thể kết hợp với các ion tự do, tạo thành cặp ba ion

$$C^+A^- + C^+ \rightleftharpoons C^+A^-C^+$$
$$A^-C^+ + A^- \rightleftharpoons A^-C^+A^-$$

Cặp ba ion dễ tạo thành trong các dung môi có hằng số điện môi thấp vì lực hút tĩnh điện tỉ lệ nghịch với hằng số điện môi. Giữa các ion và cặp ion có cân bằng động.

Do có dư ion, ion kết hợp cặp ion sẽ tạo thành cặp ba ion. Xác suất tạo cặp ba cation $C^+A^-C^+$ và anion $A^-C^+A^-$ đều đồng nhất, hằng số tạo cặp ba ion k_3 đối với cả hai cặp ba đều đồng nhất : .

$$k_3 = \frac{C_{C^+A^-} \cdot C_{C^+}}{C_{C^+A^-C^+}} = \frac{C_{A^-C^+} \cdot C_{A^-}}{C_{A^-C^+A^-}} \qquad (10.3)$$

suy ra :

$$\frac{C_{C^+}}{C_{C^+A^-C^+}} = \frac{C_{A^-}}{C_{A^-C^+A^-}} \qquad (10.4)$$

Do đó, tỉ số nồng độ các cặp ba ion phải bằng tỉ số nồng độ các ion đơn giản có trong dung dịch. Nếu gọi α_3 là phần chất điện li nằm ở dạng cặp ba ion, nồng độ cặp ba ion bằng $\alpha_3 C$ (trong đó C là nồng độ chất điện li). Vì số lượng ion này bé nên có thể cho rằng $C_{C^+A^-}$ gần bằng C, còn C_{C^+} bằng αC. Đặt các giá trị vào công thức (10.3) ta được :

$$k_3 = \frac{C \cdot \alpha C}{\alpha_3 C} = \frac{\alpha C}{\alpha_3} \qquad (10.5)$$

nhưng $k \approx \alpha^2 C$ hay $\alpha = \sqrt{k/C}$ (k là hằng số phân li), ta được :

$$\alpha_3 = \frac{\sqrt{kC}}{k_3}$$

Trong khi các cặp ion không có thể chuyển dòng điện vì trung hòa điện thì các cặp ba ion có thể chuyển dòng điện và tham gia vào độ dẫn điện của dung dịch. Nếu λ_o bằng tổng độ dẫn điện đương lượng của các ion đơn giản ở độ pha loãng vô cùng, λ_t là tổng độ dẫn điện đương lượng của hai loại cặp ba ion thì độ dẫn điện đương lượng λ của dung dịch bằng :

$$\lambda = \alpha\lambda_0 + \alpha_3\lambda_t \qquad (10.6)$$

Ở đây không tính đến ảnh hưởng của các tương tác giữa các ion. Thay giá trị $\alpha = \sqrt{k/C}$ và α_3 vào phương trình (10.6) ta được :

$$\lambda = \lambda_o\sqrt{k/C} + \lambda_t\sqrt{kC}\,/\,k_3 \qquad (10.7)$$

suy ra :

$$\lambda\sqrt{C} = \lambda_o\sqrt{k} + \lambda_t C\sqrt{k}\,/\,k_3 \qquad (10.8)$$

Phương trình (10.7) có thể viết ở dạng :

$$\lambda = A/\sqrt{C} + B\sqrt{C} \qquad (10.9)$$

trong đó A, B là các hằng số. Khi tăng nồng độ, số hạng thứ nhất ở vế phải phương trình (10.9) giảm, còn số hạng thứ hai tăng ; do đó, độ dẫn điện đương lượng đi qua cực tiểu có ý nghĩa vật lí sau : Khi tăng nồng độ, các ion đơn giản tạo thành các cặp ion trung hòa, do đó, độ dẫn điện giảm, nhưng ở nồng độ cao hơn, ion đơn giản kết hợp với cặp ion tạo thành cặp ba ion có khả năng chuyển dòng điện ; độ dẫn điện đương lượng của dung dịch bắt đầu tăng. Để xác định nồng độ tương ứng với cực tiểu độ dẫn điện lấy vi phân phương trình (10.9) theo C và cho kết quả nhận được bằng không, ta có :

$$C_{min} = A/B = k_3 \cdot \lambda_o/\lambda_t \qquad (10.10)$$

Đặt giá trị C_{min} vào phương trình (10.7) và dùng các biểu thức α và α_3 ở trên ta được :

$$\lambda_{min} = 2\,(\alpha\,\lambda_o)_{min} = 2\,(\lambda_t\,\alpha)_{min} \qquad (10.11)$$

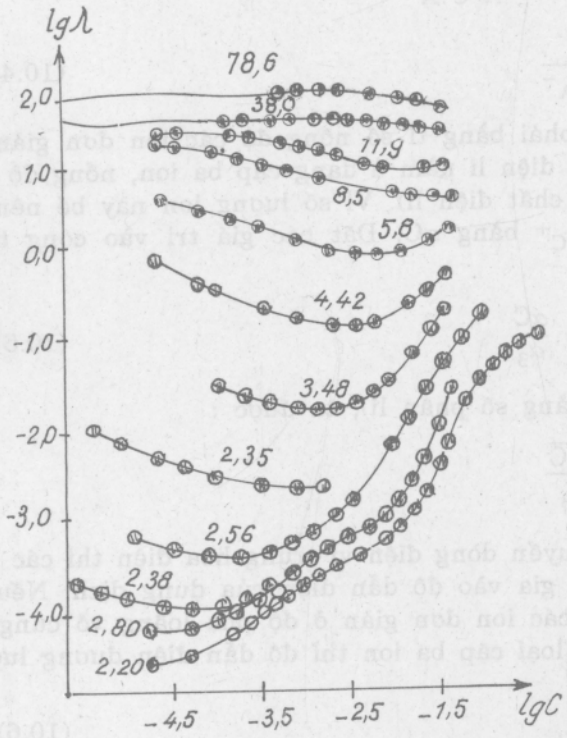
Từ phương trình (10.10) suy ra rằng, nồng độ ứng với cực tiểu độ dẫn điện tỉ lệ thuận với k_3 và tỉ lệ nghịch với độ bền của cặp ba ion. Cực tiểu quan sát được khi $\lambda_t\alpha_3 = \lambda_o\alpha$ nghĩa là khi độ dẫn điện đương lượng do cặp ba ion bằng độ dẫn điện đương lượng do ion đơn giản tạo nên. k_3 phụ thuộc vào hằng số điện môi của môi trường.

$$\varepsilon^3 = A \cdot k_3$$

trong đó A – hằng số. Vì nồng độ C_{min} là nồng độ quan sát được cực tiểu độ dẫn điện nên :

$$\frac{\varepsilon}{C_{min}} = \text{const} \qquad (10.12)$$

Phương trình này là phương trình thực nghiệm của Walden. Kết quả thực nghiệm trình bày trên hình 10.1. Từ đồ thị ta thấy nồng độ quan sát được cực tiểu giảm nếu hằng số điện môi giảm. Không quan sát thấy cực tiểu ở các hằng số điện môi rất thấp, nhưng trên đường cong độ dẫn điện xuất hiện điểm uốn do tương tác giữa hai lưỡng cực (cặp ion), dẫn tới tạo thành tứ cực. Do đó, sau điểm cực tiểu sự tạo cặp ion bị kìm hãm một phần.



Hình 10.1. Ảnh hưởng của hằng số điện môi đến độ dẫn điện.

§11. Số vận tải và các phương pháp xác định

Lượng điện q_i do ion i chuyển qua thể tích dung dịch chất điện li tỉ lệ với nồng độ C_i (ion – gam/lít hay mol/lít), điện tích z_i và linh độ u_i. Từ mục §7 và các công thức (7.5), (7.6) ta có thể viết tổng quát.

$$q_i = kC_iz_i \qquad (11.1)$$

trong đó k – hệ số tỉ lệ. Lượng điện chung Q do tất cả các ion có mặt trong dung dịch chuyển đi bằng tổng các giá trị q_i đối với các loại ion khác nhau :

$$Q = kC_1z_1u_1 + kC_2z_2u_2 + \ldots kC_iz_iu_i \qquad (11.2)$$

$$Q = k\sum_i C_iz_iu_i \qquad (11.2a)$$

Hệ số tỉ lệ đồng nhất đối với mọi ion. Do đó, phần dòng điện do ion i chuyển so với dòng chung bằng :

$$T_i = \frac{q_i}{Q} = \frac{C_iz_iu_i}{\sum_i C_iz_iu_i} \qquad (11.3)$$

Phần dòng này được gọi là số vận tải ion trong dung dịch, kí hiệu bằng T_i

Tổng số vận tải của tất cả các ion có trong dung dịch bằng đơn vị. Trong trường hợp đơn giản nhất, khi trong dung dịch có một chất điện li thì số vận tải theo (11.3) bằng :

$$T_+ = \frac{C_+z_+u_+}{C_+z_+u_+ + C_-z_-u_-} \qquad \text{và} \qquad T_- = \frac{C_-z_-u_-}{C_+z_+u_+ + C_-z_-u_-}$$

Các $C_+z_+ = C_-z_-$ vì tỉ lệ với nồng độ đương lượng. Kết quả, ta được :

$$T_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \text{ và } T_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \qquad (11.4)$$

và $T_+ + T_- = 1$

Tốc độ ion trong dung dịch có nồng độ bất kì tỉ lệ với độ dẫn điện (xem công thức (7.13), (7.14). Số vận tải có thể biểu diễn :

$$T_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda} \text{ và } T_- = \frac{\lambda_-}{\lambda}$$

trong đó λ_+ và λ_- là độ dẫn điện của các ion, còn λ là độ dẫn điện đương lượng dung dịch. Có ba phương pháp đo số vận tải : 1) Phương pháp Hittorf dựa vào sự biến thiên nồng độ ở gần điện cực. 2) Phương pháp ranh giới chuyển động. 3) Phương pháp đo số vận tải theo sức điện động của mạch.

Phương pháp Hittorf

Việc chuyển điện trong dung dịch do cation và anion đảm nhiệm : các cation chuyển dòng điện dương về catôt (cực âm), các anion chuyển điện tích âm về anôt (cực dương). Vì tốc độ chuyển động của cation và anion khác nhau nên chúng chuyển những lượng điện khác nhau theo sơ đồ :

Cho dòng điện chạy qua dung dịch chất điện li MA, phần dòng do cation chuyển là T_+ còn phần dòng do anion chuyển là T_-. Khi chuyển một faraday điện qua dung dịch thì T_+ faraday chuyển T_+ đương lượng cation về cực âm và T_- faraday dùng để chuyển T_- đương lượng anion về cực dương. Đồng thời, trên mỗi điện cực có một đương lượng ion bị phóng điện. Sự chuyển động của các ion và sự phóng điện chúng làm cho nồng độ ở các điện cực bị biến đổi. Dựa vào sự biến thiên nồng độ có thể tính được số vận tải.

Giả dụ bình điện phân chứa dung dịch điện li được chia thành ba phần nhờ 2 màng bán thẩm : ở khu catôt có chứa catôt, khu anôt có chứa anôt, còn khu giữa nồng độ không thay đổi. Ở khu catôt : Cứ 1 đlg cation giải phóng trên catôt thì T_+ đlg cation được dòng điện chuyển từ khu anôt sang. T_- đlg anion bị dòng điện chuyển sang khu anốt. Vậy số đlg cation bị mất đi là $1 - T_+$ đlg $= T_-$. Khu catôt còn mất đi T_- đlg anion chuyển sang khu anôt. Vậy, ở khu catôt mất một lượng chất điện li là T_- đlg MA.

Ở khu anôt : Cứ 1 đlg anion A_- bị phóng điện thì có T_- đlg anion do dòng điện chuyển từ khu catôt sang. T_+ đlg M^+ bị dòng điện chuyển sang khu catôt. Vậy, số đlg anion A_- bị mất đi là $1 - T_- = T_+$; còn số đlg cation M^+ bị mất đi là T_+ đlg. Khu anôt mất một lượng chất điện li là T_+ đlg MA. Bởi vậy, các ion bị phóng điện bị tách hoàn toàn ra khỏi hệ, các điện cực hoàn toàn trơ về phương diện hóa học, ta thấy :

$$\frac{\text{số đlg chất điện li mất ở khu anôt } \Delta C_a}{\text{số đlg chất điện li mất ở khu catôt } \Delta C_k} = \frac{T_+}{T_-}$$

Sự giảm chung lượng chất điện li MA trong cả hai khu của bình bằng số đương lượng giải phóng trên mỗi điện cực. Nếu mắc vào mạch một culông kế thì theo định luật Faraday trong culông kế cũng giải phóng 1 đương lượng chất điện li như thế. Vậy,

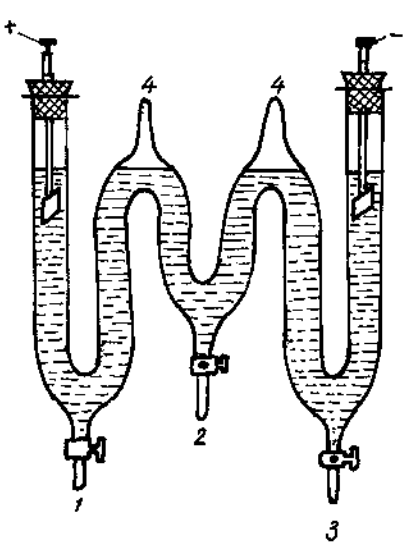
$$\frac{\text{số đlg chất điện li mất ở khu anôt}}{\text{số đlg giải phóng trên mỗi điện cực hay trong culông kế}} = T_+$$

$$\frac{\text{số đlg chất điện li mất ở khu catôt}}{\text{số đlg giải phóng trên mỗi điện cực hay trong culông kế}} = T_-$$

Vậy, nếu ta đo được sự giảm nồng độ chất điện li ở anôt và catôt đồng thời xác định được lượng chất giải phóng trên catôt bình điện phân hay của culông kế ta có thể tìm được số vận tải của các ion. Từ biểu thức $\frac{\Delta C_a}{\Delta C_k} = \frac{T_+}{T_-}$ suy ra : $1 + \frac{\Delta C_a}{\Delta C_k} = 1 + \frac{T_+}{T_-}$ suy ra :

$$\left.\begin{aligned} T_- &= \frac{\Delta C_k}{\Delta C_k + \Delta C_a} \\ \text{và} \qquad T_+ &= \frac{\Delta C_a}{\Delta C_k + \Delta C_a} \end{aligned}\right\} \qquad (11.5)$$

Từ những điều kể trên ta thấy nồng độ chỉ thay đổi ở hai khu anôt và catôt còn khu giữa nồng độ không đổi. Vì vậy, để tránh sự trộn lẫn nồng độ ở ba khu này lúc ngừng điện phân, người ta phải tìm cách ngăn cách ba khu này. Có nhiều kiểu bình đo số vận tải trong dung dịch. Phương pháp Hittorf còn chưa chú ý đến sự chuyển vận của dung môi



Hình 11.1. Bình đo số vận tải.

Trong khi di chuyển trong dung dịch, các ion còn kéo theo lớp vỏ sonvat hóa làm thay đổi nồng độ chất điện li ở những khu gần điện cực. Vì vậy, số vận tải tính theo phương pháp này chỉ là số vận tải biểu kiến. Giữa số vận tải thực t và số vận tải biểu kiến T liên hệ với nhau theo biểu thức :

$$\left.\begin{aligned} t_- &= T_- - \frac{Sx}{W} \\ t_+ &= T_+ + \frac{Sx}{W} \end{aligned}\right\} \qquad (11.6)$$

trong đó t_-, t_+ – số vận tải thực của anion và cation tương ứng ; S – số đương lượng gam chất tan ứng với W mol nước trước khi điện phân ; W – số mol nước trước khi điện phân ; x – số mol nước thay đổi sau khi điện phân.

Phương pháp Hittorf xác định số vận tải trong chất điện li nóng chảy

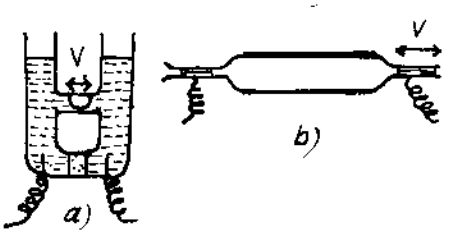
Có thể dùng sơ đồ Hittorf để nghiên cứu số vận tải của chất điện li nóng chảy. Cho chất điện li rắn MA vào một ống chữ U, ở hai nhánh chữ U có hai điện cực. Để

ngăn cách khu anôt và khu catôt người ta dùng một màng xốp (hình 11.2a). Như vậy số vận tải anion có thể tính theo sự tăng thể tích của khu anôt ΔV :

$$T_- = \frac{96500\Delta V}{Q \cdot V_d} \qquad (11.7)$$

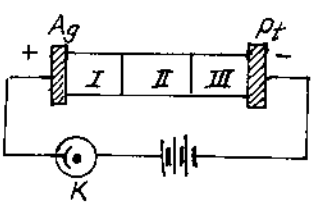
trong đó Q - điện lượng chạy qua chất điện li ; V_d - thể tích một đương lượng gam chất điện li.

Phương pháp trên hoàn toàn tương tự phương pháp Hittorf đo số vận tải trong dung dịch chất điện li, chỉ khác ở chỗ, trong dung dịch tính theo biến thiên nồng độ còn trong chất điện li nóng chảy số vận tải tính theo thể tích. Có nhiều bình điện phân đặc biệt để đo số vận tải trong các chất điện li nóng chảy. Hình 11.2 trình bày hai loại bình đo số vận tải. Trong hình 11.2a việc tiếp xúc điện giữa khu anôt và catôt thực hiện qua màng xốp, còn dung dịch lại được tiếp xúc qua mao quản, phía trong mao quản có một bọt không khí. Chỉ cần một lực nhỏ là đủ dịch chuyển bọt, chất lỏng dễ chuyển qua mao quản nên hoàn toàn tránh được sự chuyển chất lỏng qua màng. Số vận tải được tính theo tốc độ dịch chuyển bọt khí. Còn trong bình b (hình 11.2) có thể ngăn dòng thủy tĩnh bằng cách đặt hệ nằm ngang. Số vận tải được xác định bằng sự di chuyển các điện cực lỏng ở hai đầu ống. Cũng có thể xác định số vận tải bằng các chất chỉ thị phóng xạ.



Hình 11.2. Các kiểu dụng cụ đo số vận tải trong muối nóng chảy.

Đối với chất điện li rắn, Tubant cũng đo số vận tải theo phương pháp Hittorf. Thí dụ : Đo số vận tải α - AgI. Nén ba viên AgI hình trụ. Cân ba viên này rồi ép chúng giữa anôt bạc và catôt platin. Khối lượng anôt và catôt đã biết. Mắc culông kế vào mạch để xác định điện lượng chuyển qua. Sau khi cho dòng điện chạy qua, tháo các viên AgI. Cân lại các viên và hai điện cực. Khối lượng anôt bạc giảm, khối lượng catôt platin tăng bằng đúng khối lượng bạc giảm đi ở anôt, còn khối lượng ba viên AgI không thay đổi. Từ đó suy ra α - AgI có độ dẫn điện cation : số vận tải cation bằng đơn vị, số vận tải anion bằng không. Các cation Ag^+ tách từ anôt vào α - AgI di chuyển tới catôt và kết tủa lên đó. Thí nghiệm tương tự với $PbCl_2$ rắn : Chất điện li này có độ dẫn điện anion.

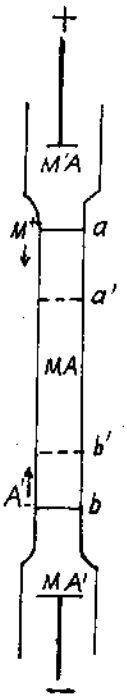


Hình 11.3. Xác định số vận tải trong chất điện li rắn. I, II, III là các viên AgI. K - culông kế.

Xác định số vận tải theo ranh giới chuyển động

Để xác định số vận tải của chất điện li MA (thí dụ KCl), ta chọn hai chất điện li chỉ thị M'A và MA' (thí dụ LiCl và KCH_3COO), trong đó mỗi chất chỉ thị có một ion chung với chất điện li MA. Chất chỉ thị M'A có ion A chung với MA (LiCl có Cl^- là ion chung với KCl), còn chất chỉ thị MA' có ion M chung với MA (KCH_3COO có K^+

là ion chung với KCl). Dung dịch chất điện li MA và hai dung dịch chỉ thị MA' và M'A đều có cùng nồng độ, nhưng có tỉ trọng khác nhau.



Hình 11.4. Sơ đồ nguyên tắc ranh giới chuyển động

Giả dụ tỉ trọng $\rho_{M'A} < \rho_{MA} < \rho_{MA'}$. Lúc đó, ta đổ dung dịch MA' có khối lượng riêng lớn nhất xuống đáy sau đó đổ thật nhẹ dung dịch MA rồi đến dung dịch M'A sao cho ranh giới của ba dung dịch không bị trộn lẫn. Ngâm anôt vào dung dịch M'A, catôt vào dung dịch MA'. Để ranh giới giữa các dung dịch còn được bảo toàn khi cho dòng điện chạy qua, tốc độ của ion chỉ thị M' phải nhỏ hơn tốc độ của M và tốc độ ion A' nhỏ hơn tốc độ của A. Như vậy, ion M' không vượt quá ion M ở ranh giới a, còn ion A' không vượt quá ion A ở ranh giới b. Dưới tác dụng của điện trường ranh giới a chuyển về vị trí a', còn ranh giới b chuyển về vị trí b'. Các khoảng cách aa' và bb' phụ thuộc vào tốc độ phương trình (11.4), ta được :

$$\left.\begin{aligned} \frac{bb'}{aa'+bb'} &= \frac{u_-}{u_+ + u_-} = T_- \\ \frac{aa'}{aa'+bb'} &= \frac{u_+}{u_+ + u_-} = T_+ \end{aligned}\right\} \qquad (11.8)$$

Số vận tải có thể xác định được bằng cách theo dõi sự chuyển động của các ranh giới a và b.

Thường xác định số vận tải theo một ranh giới chuyển động. Giả dụ trên ranh giới hai dung dịch có nồng độ C đương lượng/đơn vị thể tích. Cứ 1 faraday có T_+ đương lượng cation chạy qua dung dịch. Vậy ranh giới này đã chuyển một thể tích là T_+ / C. Khi cho Q culông qua dung dịch, thể tích φ do ranh giới này tạo thành :

$$\varphi = \frac{Q}{F} \cdot \frac{T_+}{C} \qquad (11.9)$$

trong đó F = 96500 culông. Nếu diện tích tiết diện ngang của ống là a cm^2, quãng đường do ranh giới di chuyển trong thời gian mà dòng điện chạy qua bằng 1 cm :

$$\varphi = 1 \cdot a \qquad (11.9a)$$

So sánh (11.9) và (11.9a) ta thấy :

$$T_+ = \frac{1aFC}{Q} \qquad (11.10)$$

Các đại lượng trong công thức này đều đo được, nên số vận tải T_+ xác định được. Ở đây, hai cation M và M' phải chuyển động với cùng một tốc độ, có như thế ranh giới hai dung dịch mới có nét rõ rệt. Điều kiện để hai cation có cùng một tốc độ :

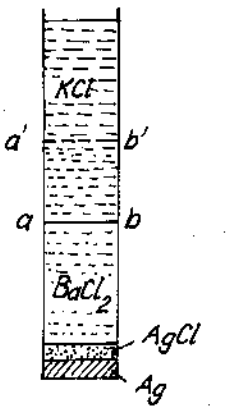
$$\frac{T_+}{C} = \frac{T'_+}{C'} \qquad (11.11)$$

trong đó T_+, C – số vận tải và nồng độ đương lượng của ion M trong dung dịch MA ; T'_+, C' – số vận tải và nồng độ đương lượng của ion M' trong dung dịch M'A.

Thí dụ 1. Đo số vận tải của ion K^+ trong dung dịch KCl bằng phương pháp ranh giới chuyển động, dùng $BaCl_2$ làm dung dịch chỉ thị. Muốn vậy, phải chọn nồng độ hai dung dịch này thế nào để nó tuân theo hệ thức điều chỉnh Kohlrausch (11.11) :

$$\frac{T_{K^+}}{C_{K^+}} = \frac{T_{Ba^{2+}}}{C_{Ba^{2+}}}$$

đồng thời $T_{Ba^{2+}} < T_{K^+}$. Khi cho dòng điện chạy qua hệ (hình 11.5), cation chuyển từ dưới lên vị trí a'b'.



Hình 11.5. Xác định số vận tải theo một ranh giới chuyển động.

Thí dụ 2. Cho cường độ dòng điện 5,21 mA chạy qua ống đựng dung dịch 0,1N KCl trong 67 phút, ranh giới chuyển dịch được 4,64 cm. Diện tích tiết diện ngang của ống là 0,230 cm^2. Xác định số vận tải của K^+ và Cl^-.

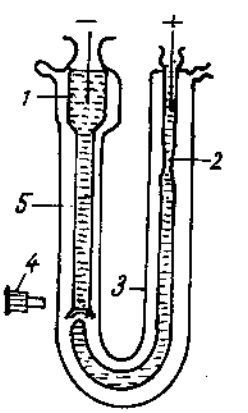
Bài giải : Áp dụng công thức (11.10) ta được :

$$T_+ = \frac{1 \,.\, a \,.\, F \,.\, C}{Q} = \frac{0{,}464 \,.\, 0{,}0023 \,.\, 96500 \,.\, 0{,}1}{0{,}00521 \,.\, 67 \,.\, 60}$$

(phải đổi 4,64 cm = 0,464 dm ; 0,23 cm^2 = 0,0023 dm^2 vì dm^3 = lit)

$$T_+ = 0{,}49 \; ; \; T = 1 - 0{,}49 = 0{,}51$$

Số vận tải đo theo phương pháp Hittorf và phương pháp ranh giới chuyển động là số vận tải hiệu dụng (hay biểu kiến, còn gọi là số vận tải Hittorf), vì khi ion chuyển động lớp vỏ sonvat cũng chuyển theo, làm nồng độ ở các khu gần điện cực thay đổi. Nồng độ ở gần điện cực thay đổi còn do các phản ứng điện cực xảy ra ở các điện cực. Để đánh giá sự chuyển điện của dung môi trong quá trình chuyển động của ion người ta cho một chất trung hòa nào đó (thí dụ đường) vào dung dịch. Các phân tử chất trung hòa không tham gia vào lớp sonvat ion nên không bị chuyển đi cùng với ion. Như vậy, sự biến thiên nồng độ chất trung hòa ở các khu gần điện cực cho phép ta tính được lượng dung môi bị ion chuyển đi và tính được số vận tải thực. Đây là phương pháp do Warburn đề nghị. Nhưng thực ra, không có thể chọn được một chất trung hòa nào không tham gia vào quá trình chuyển dòng điện. Do đó, việc sử dụng các chất trung hòa khác nhau dẫn đến các số vận tải Warburn khác nhau.



Hình 11.6. Cấu trúc bình đo số vận tải thực : 1. Khu catốt ; 2. Khu anốt ; 3. Vỏ giữ nhiệt ; 4. Kính hiển vi nằm ngang ; 5. Ống đo có cát.

Constantinov và các cộng tác viên đã khắc phục được thiếu sót đó. Cấu trúc của bình đo số vận tải thực trình bày trên hình 11.6. Ống đo catôt 5 nạp đầy cát thạch anh, đường kính hạt cát 20 – 40 microng. Ở khu catôt 1 đổ đầy dung dịch nghiên cứu M_IA ; ở khu anôt 2 đổ đầy dung dịch chỉ thị $M_{II}A$. Nồng độ các dung dịch này được chọn theo hệ thức điều chỉnh Kohlrausch (11.11), đồng thời $T_{M_{II}} < T_{M_I}$. Ranh giới giữa hai dung dịch được xác lập ở phần dưới ống 5. Việc nạp cát thạch anh vào ống 5 tạo thành lực cản thủy động

dung dịch (đặc biệt ở nồng độ cao) làm cho tốc độ chuyển động v của ranh giới hai dung dịch trong ống 5 bằng tốc độ chuyển động u_i của cation M_I^+ : $v = u_i$. Số vận tải thực t_+ của cation được tính theo công thức :

$$t_+ = \frac{vFSC}{I} \qquad (11.12)$$

trong đó v – tốc độ chuyển động của ranh giới giữa hai dung dịch ; S – diện tích tiết diện của ống (tính khi lấp đầy cát) ; C – nồng độ dung dịch nghiên cứu (đlg/l) ; I – cường độ dòng chạy qua dung dịch. Giữa số vận tải thực và số vận tải biểu kiến liên hệ với nhau theo biểu thức :

$$t_i = T_i + \frac{C}{C_p} X \qquad (11.13)$$

trong đó t_i – số vận tải thực ; T_i – số vận tải biểu kiến ; C_p – nồng độ dung môi ; x – lượng nước bị chuyển. x phụ thuộc vào số vận tải thực t_+, t_- và số hiđrat động học của cation n_+ và số hiđrat động học của anion n_- :

$$x = t_+ n_+ - t_- n_-$$

Số hiđrat động học là lượng phân tử dung môi chuyển ion tới điện cực tương ứng dưới tác dụng của điện trường. Nếu ta tiến hành đo số vận tải thực trong chất điện li có $n_+ = 0$ (hoặc $n_- = 0$), có thể tìm được số hiđrat động học n_- (hoặc n_+). Những kết quả đo số vận tải theo phương pháp Hittorf và theo ranh giới chuyển động hoàn toàn phù hợp với nhau, nhưng phương pháp ranh giới chuyển động cho kết quả nhanh hơn. Phương pháp ranh giới chuyển động còn dùng để nghiên cứu hỗn hợp ion ở trạng thái keo. Sự nghiên cứu hệ keo bằng phương pháp ranh giới chuyển động được gọi là sự điện di.

Đối với chất điện li yếu không nên giải thích số vận tải như phần dòng điện do một dạng ion nào đó chuyển vận. Thí dụ số vận tải của dung dịch cađimi iođua ở 18°C trong các nồng độ cao hơn 0,5 đlg/l có giá trị âm, chứng tỏ rằng trong dung dịch có các ion CdI_3^- , CdI_4^{2-}. Các ion này đã chuyển Cd^{2+} tới anôt chứ không phải tới catôt. Số vận tải thay đổi khi nồng độ chất điện li thay đổi, phụ thuộc vào nồng độ theo biểu thức :

$$T_i = T_{oi} - A\sqrt{C} \qquad (11.14)$$

trong đó T_i – số vận tải của ion i ở nồng độ C của dung dịch ; T_{oi} – số vận tải ở nồng độ vô cùng loãng ; A – hằng số. Phương trình này chỉ đúng khi số vận tải nhỏ hơn hoặc bằng 0,5. Biểu thức mô tả chính xác hơn mối liên hệ giữa nồng độ và số vận tải có dạng :

$$\frac{T_{oi} + 1}{T_i + 1} = 1 + B\sqrt{C} \qquad (11.15)$$

trong đó B – hằng số đối với chất điện li đã cho.

Nhiệt độ cũng có ảnh hưởng đến số vận tải ion. Đối với các chất điện li có số vận tải lớn hơn 0,5 thì số vận tải tỉ lệ nghịch với nhiệt độ. Nhưng nếu số vận tải nhỏ hơn 0,5 hiện tượng xảy ra ngược : số vận tải tỉ lệ thuận với nhiệt độ. Hiện tượng này được giải thích bằng hai nguyên nhân : 1) do lực tương tác giữa các ion ; 2) do hiện tượng sonvat hóa ion. Do có sự sonvat hóa kích thước hiệu dụng của các hạt chuyển động có bán kính ion nhỏ sẽ lớn hơn kích thước hiệu dụng của các hạt chuyển động

có bán kính ion lớn. Vì vậy, tốc độ chuyển động của các hạt có bán kính ion nhỏ sẽ nhỏ hơn tốc độ chuyển động của các hạt có bán kính ion lớn. Khi nhiệt độ tăng, lớp vỏ sonvat hóa bị mất dần đi nên số vận tải tiến đến giá trị giới hạn.

Số vận tải của chất điện li rắn và chất điện li nóng chảy

Khi đo số vận tải trong chất điện li rắn và chất điện li nóng chảy người ta thấy độ dẫn điện của chất điện li chỉ do một loại ion quyết định. Thí dụ, chất điện li rắn NaCl ở 400°C. AgCl rắn ở 200 - 350°C, α - AgI ở 150 - 400°C đều có số vận tải cation bằng 1, số vận tải anion bằng không, do cation quyết định ; trong khi đó, chất điện li rắn, nóng chảy $BaCl_2$ ở 400 - 700°C, $PbCl_2$ ở 200 - 450°C đều có số vận tải anion bằng 1, chỉ do anion quyết định, hoặc do điện tử quyết định như CuCl. Ở 18°C CuCl rắn có số vận tải điện tử bằng 1, còn số vận tải cation và anion bằng không. Nhiệt độ càng tăng số vận tải điện tử càng giảm và bắt đầu xuất hiện số vận tải cation cùng với số vận tải điện tử. Đến 366°C, số vận tải điện tử của CuCl giảm xuống bằng không, trong khi số vận tải cation tăng từ 0 ở 18°C thành bằng 1 (ở 366°C). Số vận tải của chất điện li rắn rất phụ thuộc vào độ sạch của chất điện li và vào điều kiện chuẩn bị chất điện li.

Nguyên nhân dẫn điện ion của chất rắn đã được Frankel giải thích (1926). Do dao động nhiệt các ion có thể rời khỏi vị trí ở đỉnh mạng lưới tinh thể để vào vị trí ở giữa các đỉnh mạng. Các ion này có thể chuyển từ vị trí này sang vị trí khác. Các ion bên cạnh sẽ chuyển vào chỗ trống ở đỉnh mạng mà ion kia vừa chuyển đi. Dưới tác dụng của điện trường các ion tự do không nằm ở đỉnh mạng lưới sẽ chuyển động theo chiều điện trường, do đó trong tinh thể có dòng điện. Nhiệt độ càng tăng, số ion rời khỏi đỉnh mạng lưới tinh thể càng nhiều. Các ion có kích thước nhỏ rời bỏ đỉnh mạng lưới dễ hơn các ion có kích thước lớn. Đối với chất điện li, có thể cation (hay anion) rời bỏ đỉnh mạng lưới. Nhưng khả năng rời bỏ đỉnh mạng của cation và anion khác nhau nên có thể xảy ra hiện tượng dẫn điện từng loại ion (hoặc cation hoặc anion).

§12. Một vài quy luật phản ứng ion trong dung dịch chất điện li

1. Các kiểu phản ứng ion

Tương tác ion - ion và tương tác ion - lưỡng cực có ảnh hưởng mạnh đến các quy luật phản ứng của các hạt tích điện trong dung dịch chất điện li. Có thể chia các phản ứng ion thành ba nhóm lớn : phản ứng đồng thể chuyển proton ; 2) phản ứng chuyển các hạt nặng ; 3) phản ứng đồng thể chuyển electron.

Phản ứng chuyển proton đồng thể xảy ra như sau :

$$AH + B^- \rightleftharpoons A^- + BH$$

Thí dụ : phản ứng phân li axit : $HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$

Phản ứng proton hóa các amin : $AH + RNH_2 \rightleftharpoons A^- + RNH_3^+$

Phản ứng ion hóa các hợp chất nitro : $CH_3NO_2 + A^- \rightleftharpoons CH_2NO_2^- + AH$

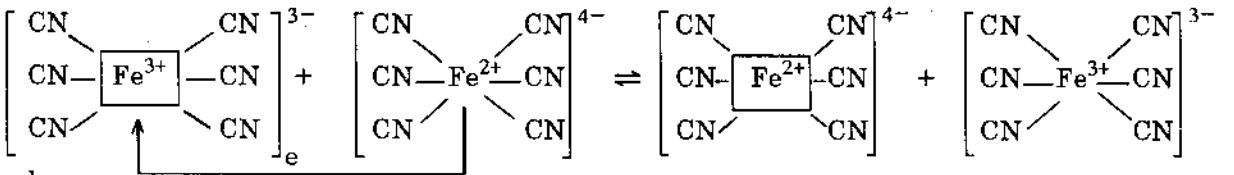
Có thể coi phản ứng chuyển proton đồng thể như một trường hợp riêng của phản ứng chuyển các hạt nặng. Phản ứng thế, phản ứng phân li đều thuộc loại phản ứng này.

Phản ứng chuyển electron đồng thể như :

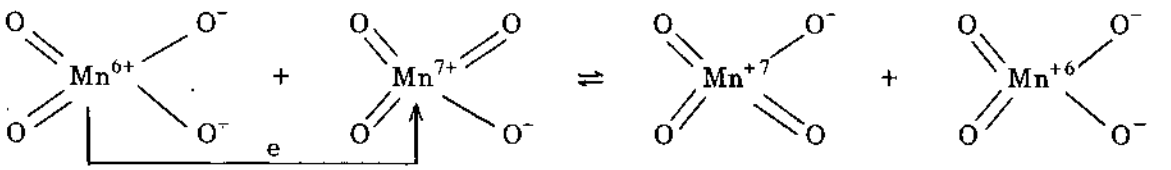
$$MnO_4^- + MnO_4^{2-} \rightleftharpoons MnO_4^{2-} + MnO_4^-$$

$$Cr^{2+} + Co^{3+} \rightleftharpoons Cr^{3+} + Co^{2+}$$

Có thể phân phản ứng chuyển electron đồng thể thành hai nhóm : 1) Các phản ứng chuyển electron của nhân phức chất, còn các phối trí vẫn không thay đổi. Thí dụ :



hay :



2) Các phản ứng chuyển electron của nhân phức chất nhưng có làm thay đổi thành phần các ion phối trí, thí dụ : $2Fe(III) + Sn(II) \rightleftharpoons 2Fe(II) + Sn(IV)$

Các phản ứng này đều thuộc loại phản ứng hóa học nhanh.

2. Biểu thức Bronsted

Công trình của Bronsted về xúc tác axit – bazơ đóng một vai trò quan trọng trong việc phát triển lí thuyết các phản ứng ion. Theo Bronsted, axit là chất có khả năng nhường proton, còn bazơ là chất có khả năng kết hợp proton. Từ đây suy ra rằng, trong sự phân li axit A có tạo ra bazơ B : $A \rightleftharpoons H^+ + B$

A và B được gọi là cặp axit – bazơ liên hợp.

Thí dụ : Axit = Proton + Bazơ

$$H_2PO_4^- = H^+ + HPO_4^{2-}$$
$$NH_4^+ = H^+ + NH_3$$
$$H_3O^+ = H^+ + H_2O$$
$$H_2O = H^+ + OH^-$$

Proton là nhân nguyên tử hiđro, luôn có khuynh hướng kết hợp với các phân tử dung môi. Vì vậy, trong dung dịch, proton không tồn tại ở trạng thái tự do mà ở trạng thái kết hợp với dung môi. Sự phân li axit trong các dung môi khác nhau phụ thuộc vào ái lực của dung môi đối với proton và lực của axit. Sự phân li của axit xảy ra theo sơ đồ :

$$A_1 + \text{dung môi} = H^+, \text{dung môi} + B_1$$

A_1 là axit vì nó nhường proton, cũng có thể coi phân tử (H^+, dung môi) như axit A_2 vì nó nhường proton cho bazơ B_1. Do đó, tính axit (hoặc bazơ) xuất hiện chỉ khi dung môi có tính bazơ (hoặc axit). Vì thế, người ta phân thành 4 loại dung môi : 1) các dung môi không proton nên không có khả năng nhường hoặc thu nhận proton (đimetylformamit, đimetylsunfoxit, axetonitril, hexametylphotphotriamit) ; 2) các dung môi ưa proton là các chất nhận proton (nước, rượu, amin, amoniac lỏng) ; 3) các dung môi chứa proton là các chất cho proton (nước, rượu, axit axetic khan, axit focmic, axit sunfuric, axit clohiđric, axit flohiđric) ; 4) các dung môi lưỡng tính có chức năng axit lẫn bazơ (nước, etanol...). Theo Lewis, những chất như SO_3, CO_2, $SnCl_2$ có thể coi như các axit mặc dù chúng không có hiđro. Theo Lewis, axit là một phân tử (hay một gốc, một ion) có thể kết hợp với một cặp electron của một nguyên tử nào đó khác để làm đầy vỏ electron bền vững của mình cho đến tám. Bazơ là chất có thể nhường electron

này cho axit. Nói khác đi, axit là chất "nhận" electron, còn bazơ là chất "cho" electron. Chất HA trong dung môi ưa proton HL cho phản ứng :

$$HA + HL \rightleftharpoons A^- + H_2L^+$$

trong đó A^- – bazơ liên hợp với axit HA ; H_2L^+ là ion liôni, tức là proton bị phân tử dung môi sonvat hóa. Ion H_2L^+ là axit liên hợp với bazơ HL. Hằng số cân bằng phản ứng bằng :

$$K'_a = \frac{a_{H_2L^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA} \cdot a_{HL}}$$

Bazơ A^- tham gia vào quá trình proton hóa với dung môi chứa proton :

$$A^- + HL \rightleftharpoons HA + L^-$$

Hằng số proton hóa của bazơ bằng :

$$K_b = \frac{a_{HA} \cdot a_{L^-}}{a_{A^-} \cdot a_{HL}}$$

Trong dung môi lưỡng tính có cân bằng :

$$HL + HL \rightleftharpoons H_2L^+ + L^-$$

được đặc trưng bằng hằng số tự proton phân :

$$K_s = \frac{a_{H_2L^+} \cdot a_{L^-}}{a_{HL} \cdot a_{HL}} \qquad (A)$$

Nhân K'_a và K_b vế với vế ta được :

$$K'_a \cdot K_b = \frac{a_{H_2L^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA} \cdot a_{HL}} \cdot \frac{a_{HA} \cdot a_{L^-}}{a_{A^-} \cdot a_{HL}} = \frac{a_{H_2L^+} \cdot a_{L^-}}{a_{HL} \cdot a_{HL}} \qquad (B)$$

So sánh (A) với (B) ta thấy :

$$K_s = K'_a \cdot K_b$$

Thuyết Bronsted dùng để giải thích phản ứng xúc tác axit-bazơ. Chất phản ứng được coi như là một axit – yếu (hoặc bazơ yếu) tác dụng với chất xúc tác bazơ (hoặc axít) để tạo thành sản phẩm trung gian. Sau đó, sản phẩm trung gian phân hủy thành sản phẩm cuối cùng và bazơ (hoặc axit) xúc tác ban đầu. Theo Bronsted, giữa hằng số ion hóa của axit (hoặc bazơ) K_a, K_b và hằng số tốc độ do chúng xúc tác k_a, k_b có mối liên hệ sau :

$$k_a = const_1 \cdot K_a^{\alpha} \qquad (12.1)$$

trong đó $0 < \alpha < 1$. Tương tự, với xúc tác bazơ :

$$k_b = const_2 \cdot K_b^{\beta} \qquad (12.2)$$

trong đó $0 < \beta < 1$.

Biết rằng : $-\Delta G = RT\ln K_a$, còn k_a liên hệ với năng lượng hoạt động hóa ΔG^*

$$k_a = const \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)$$

Thay giá trị K_a, k_a vào (11.1) ta có :

$$k_a = const \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) = const_1 \cdot \exp\left(-\frac{\alpha \Delta G}{RT}\right)$$

suy ra : $$\Delta G^* = \alpha \Delta G \quad (12.3)$$

Tương tự, đối với biểu thức năng lượng nhiệt hoạt hóa :

$$\Delta H^* = \alpha \Delta H \quad (12.4)$$

trong đó ΔH – biến thiên entanpi trong phản ứng tương ứng (hiệu ứng nhiệt). Các biểu thức (12.1 – 12.4) được gọi là các biểu thức Bronsted.

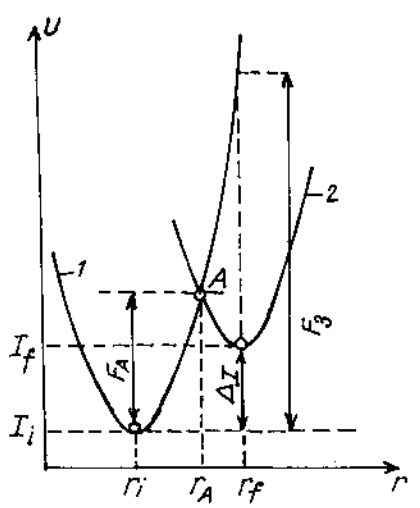
Khi nghiên cứu các phản ứng hóa học được các axit yếu xúc tác, Arrhenius đã thấy hiện tượng tăng hiệu ứng xúc tác khi thêm các muối có anion khác với anion gốc axit vào dung dịch. Hiện tượng này gọi là hiệu ứng muối sơ cấp. Nếu thêm các muối của axit yếu vào dung dịch, tốc độ quá trình xúc tác giảm đi do độ phân li giảm và nồng độ ion hiđro giảm. Hiệu ứng này được gọi là hiệu ứng muối thứ cấp. Để giải thích hiệu ứng muối thứ cấp ta phải giả thiết rằng các ion hiđro, các anion axit (bazơ), các phân tử axit (hoặc bazơ) chưa phân li và phân tử nước đều có hoạt độ xúc tác. Hiệu ứng muối sơ cấp được Bronsted và Bjerrum giải thích, dựa vào thuyết Debye–Hückel. Theo hai ông, hằng số tốc độ phản ứng giữa hai ion phụ thuộc vào lực ion :

$$\log K = \text{const}_1 + \text{const}_2 \cdot z_A \cdot z_B \sqrt{I} \quad (12.5)$$

trong đó z_A và z_B là điện tích các ion chất phản ứng. Hằng số tốc độ giữa ion và phân tử lại tỉ lệ thuận với lực ion của dung dịch.

3. Cơ chế phản ứng ion

Phản ứng ion luôn xảy ra kèm theo quá trình chuyển điện tích từ hạt này sang hạt kia (chuyển electron, proton v.v...). Quá trình chuyển điện tích trong dung môi phân cực thường làm thay đổi sự định hướng các lưỡng cực dung môi ở lớp vỏ sonvat của hạt phản ứng, nghĩa là luôn kèm theo hiện tượng tổ chức lại dung môi. Để đơn giản, ta so sánh phản ứng chuyển electron từ hạt A sang hạt B trong pha khí và trong dung môi phân cực. Khi chuyển electron từ hạt có mức năng lượng ε_A sang hạt có mức năng lượng ε_B, năng lượng electron cũng bị biến thiên một đại lượng $\varepsilon_A - \varepsilon_B$.



Hình 12.1. Các số hạng electron của trạng thái đầu (1) và cuối (2) của phản ứng điện hóa.

Nếu ε_A càng gần ε_B, khả năng chuyển electron càng dễ. Vì vậy, theo nguyên lí Frank–Condon, việc chuyển electron từ hạt này sang hạt kia trong pha khí chỉ có thể xảy ra giữa các hạt có các mức năng lượng electron gần nhau.

Việc chuyển electron từ hạt này sang hạt kia trong dung môi phân cực phụ thuộc vào nhiều yếu tố : tương tác của electron với hạt nhân ion, tương tác của electron với lưỡng cực môi trường v.v..., mà lưỡng cực môi trường lại tham gia vào chuyển động nhiệt làm cho năng lượng tương tác của electron với môi trường bị thay đổi. Áp dụng nguyên lí Frank–Condon vào trường hợp này, ở một cấu hình nhất định của các lưỡng cực dung môi, các mức năng lượng electron trong các ion A và B gần bằng nhau. Lúc đó, việc chuyển electron từ ion này sang ion khác mới có thể

xảy ra. Ta biết rằng, mỗi electron trong ion có mức năng lượng electron nhất định. Nếu ta biểu diễn mức electron theo khoảng cách (hình 12.1) thì mỗi electron trong mỗi ion cho ta một đường cong thế năng được gọi là số hạng electron. Theo nguyên lí Frank - Condon, việc chuyển electron từ ion này sang ion khác chỉ có khả năng xảy ra ở giao điểm A của hai số hạng electron. Năng lượng hoạt hóa E_A được xác định bằng hiệu năng lượng các trạng thái đầu và cuối $\Delta I_o = I_f - I_i$ và được xác định bằng năng lượng tương tác của dung môi (thường gọi là năng lượng tổ chức lại dung môi) E_s. Ta kí hiệu $\Delta r = r_f - r_i$;

$\Delta r_A = r_A - r_i$; $a = 1/2\ h\gamma$. Từ hình 12.1 ta được :

$E_s = a(\Delta r_A)^2$ hay $a = E_s/(\Delta r)^2$

$E_A = a(\Delta r - \Delta r_A)^2 + \Delta I_o$

Thay a từ biểu thức đầu vào hai biểu thức sau, ta được :

$$\frac{E_s}{(\Delta r)^2} \cdot (\Delta r_A)^2 = \frac{E_s}{(\Delta r)^2} \cdot (\Delta r - \Delta r_A)^2 + \Delta I_o$$

hay

$$E_s \cdot \left(\frac{\Delta r_A}{\Delta r}\right)^2 = E_s \left(\frac{\Delta r}{\Delta r} - \frac{\Delta r_A}{\Delta r}\right)^2 + I_o$$

Đặt $\frac{\Delta r_A}{\Delta r} = x$ ta được : $E_s \cdot x^2 = E_s\ (1 - x)^2 + \Delta I_o$

suy ra :

$$x = \frac{E_s + \Delta I_o}{2E_s}$$

Do đó :

$$E_A = E_s x^2 = \frac{(E_s + \Delta I_o)^2}{4E_s} \qquad (12.6)$$

Đại lượng E_s được xác định bởi bản chất dung môi, bán kính hạt phản ứng và điện tích của nó. Nếu $E_s \gg \Delta I_o$, biểu thức (12.6) có thể viết thành :

$$E_A \approx 1/4\ E_s + 1/2\Delta I_o$$

Biểu thức này tương đương với biểu thức Bronsted và đúng với trường hợp chuyển proton. Thông thường trong thời gian chuyển electron, chất oxi hóa và chất khử liên hệ với nhau qua một cầu của một hay nhiều phối tử. Việc chuyển electron từ ion này sang ion khác tiến hành qua cầu này.

BÀI TẬP

1. Người ta nhúng các điện cực platin dạng đĩa có đường kính 1,34 cm vào bình đo độ dẫn điện. Khoảng cách giữa hai điện cực là 1,72 cm. Bình đổ đầy dung dịch $NaNO_3$ 0,05N. Thế hiệu giữa hai đầu điện cực là 0,5V, dòng xoay chiều qua bình đo là 1,85 mA. Tìm x và λ của dung dịch.

Đáp số : $x = 4{,}512.10^{-3}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$

$\lambda = 90{,}24\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}\ .\ đlg^{-1}$

2. Một bình đo độ dẫn được chuẩn theo dung dịch KCl 0,02 N (x = 0,002768 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$), điện trở của bình đo được ở 25°C là 457,3 Ω. Sau đó, nạp dung dịch $CaCl_2$ chứa 0,555g $CaCl_2$ trong một lít vào bình. Điện trở đo được là 1050 Ω. Tính :
a) Dung tích của bình ;
b) Độ dẫn điện riêng của dung dịch $CaCl_2$; c) Độ dẫn điện đương lượng của dung dịch $CaCl_2$ ở nồng độ này.

Đáp số : a) 1,266 cm^{-1},
b) $1,206.10^{-3}$ $\Omega^{-1} . cm^{-1}$,
c) 120,5 $cm^2 . đlg^{-1} . \Omega^{-1}$.

3. Ở 25°C độ dẫn điện đương lượng của axit propionic ở độ pha loãng vô cùng là 385,6 $cm^2 . đlg^{-1} . \Omega^{-1}$, còn hằng số ion hóa của axit đó là $1,34.10^{-3}$. Tính độ dẫn điện đương lượng của dung dịch axit proprionic 0,05M ở cùng nhiệt độ.

Đáp số : 6,32 $cm^2 . đlg^{-1} . \Omega^{-1}$.

4. Ở 25°C độ dẫn điện đương lượng λ_∞ của natri monoclo-axetat là 89,8 $cm^2 . đlg^{-1} . \Omega^{-1}$. Tính λ_∞ của nó ở -25°C.

Đáp số : 389,4 $cm^{2^*} . đlg^{-1} . \Omega^{-1}$

Chương III

CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỆN CỰC CÂN BẰNG

Việc ứng dụng các quy luật nhiệt động học vào các hệ điện hóa cho phép ta xác định được mối tương quan định lượng giữa điện năng của các hệ điện hóa và hóa năng của phản ứng hóa học tạo thành dòng điện trong hệ đó. Nhưng nhiệt động học không cho biết cơ chế biến hóa năng thành điện năng, bản chất thực của thế xuất hiện trên ranh giới tiếp xúc giữa hai pha, bản chất sức điện động của pin điện v.v. Để hiểu thật sâu sắc những vấn đề trên phải ứng dụng cả nhiệt động học lẫn động học phân tử cho hệ điện hóa.

§13. Bản chất của thế điện hóa

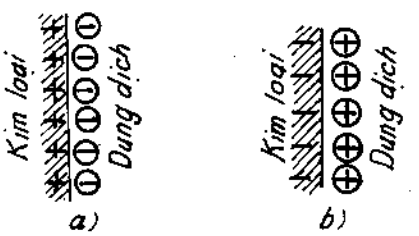
1. Vấn đề Volta và vấn đề bước nhảy thế tuyệt đối

Lịch sử điện hóa học bắt nguồn từ thí nghiệm nổi tiếng của Ganvani và Volta. Ganvani nhận thấy bắp thịt ếch co lại nếu cho hai kim loại khác nhau tiếp xúc với nhau rồi cắm lên mình con ếch. Năm 1800, Volta lặp lại thí nghiệm của Ganvani : Lắp một cột gồm hai dãy đĩa kim loại khác nhau : một dãy đĩa đồng và một dãy đĩa kẽm. Ở giữa các đĩa này là vật liệu tẩm nước muối. Các đĩa đồng nối với nhau, các đĩa kẽm nối với nhau. Các đĩa đồng đặt xen kẽ với các đĩa kẽm. Nối các đĩa đồng và kẽm qua một dụng cụ đo điện. Ông thấy có dòng điện chạy qua dụng cụ đo điện. Ông gọi cột này là nguyên tố Ganvani, hiện nay gọi nó là cột Volta. Volta cho rằng nguyên nhân xuất hiện dòng điện trong nguyên tố Ganvani là do sự tiếp xúc giữa hai kim loại khác nhau về bản chất hóa học gây ra. Vì vậy, ở chỗ tiếp xúc này không xảy ra một biến đổi nào, ông cho rằng cột Volta là một động cơ vĩnh cửu. Nernst lại cho rằng dòng điện xuất hiện trong cột Volta là do các phản ứng hóa học, nghĩa là có liên quan đến các bước nhảy thế tuyệt đối. Như vậy, trong điện hóa học xuất hiện hai vấn đề : vấn đề Volta và vấn đề bước nhảy thế tuyệt đối. Vấn đề Volta giải thích sự xuất hiện dòng điện trong nguyên tố Ganvani là do sự tiếp xúc của hai kim loại có bản chất khác nhau hoặc sự tiếp xúc của kim loại với dung dịch chất điện li, còn vấn đề bước nhảy thế tuyệt đối lại cho khả năng xác định hiệu thế giữa hai pha.

2. Các bước nhảy thế

Để giải thích bản chất hai vấn đề này ta cần nghiên cứu nguyên tố galvani đơn giản nhất mà Daniel đã làm ra từ nguyên tố đồng – kẽm (còn gọi là nguyên tố Daniel hay pin Daniel). Ngâm 2 kim loại Cu và Zn vào dung dịch muối sunfat của chúng

($CuSO_4$ và $ZnSO_4$) có nồng độ giống nhau ; giữa hai dung dịch này có màng ngăn cách. Có thể chia nguyên tố này làm hai phần : đồng ngâm vào dung dịch đồng sunfát và kẽm ngâm vào dung dịch kẽm sunfát. Mỗi phần đó là một bán nguyên tố ganvani. Kim loại (hay nói rộng hơn chất dẫn điện electron) nằm tiếp xúc với dung dịch chất điện li được gọi là điện cực. Một bán nguyên tố ganvani gồm có một điện cực nằm tiếp xúc với dung dịch chất điện li của nó. Hai bán nguyên tố khác nhau tiếp xúc với nhau hợp thành một nguyên tố ganvani (hay còn gọi là pin). Từ khái niệm này ta thấy một pin bao giờ cũng có hai điện cực ngâm vào hai dung dịch chất điện li. Kim loại ngâm vào dung dịch của nó tương tác với nhau, xảy ra quá trình chuyển kim loại vào dung dịch hoặc ngược lại, chuyển ion kim loại từ dung dịch vào kim loại. Nếu năng lượng liên kết ion trong mạng lưới tinh thể lớn hơn năng lượng hiđrat hóa ion này trong dung dịch thì sau khi ngâm kim loại vào dung dịch, caton kim loại chuyển từ dung dịch vào mạng lưới tinh thể làm kim loại tích điện dương, còn dung dịch tích điện âm. Sự xuất hiện lớp điện tích âm làm quá trình chuyển cation vào mạng lưới tinh thể ngày càng khó hơn. Đến lúc nào đó hệ đạt được một cân bằng động : các điện tích dương trên kim loại, điện tích âm trong dung dịch được phân bố ở gần bề mặt điện cực tạo thành lớp điện kép trên ranh giới kim loại – dung dịch (hình 13.1.a).



Hình 13.1. Lớp điện kép

Ngược lại, nếu năng lượng liên kết ion trong mạng lưới tinh thể nhỏ hơn năng lượng hiđrat hóa ion trong dung dịch thì kim loại tích điện âm, còn điện tích dương của dung dịch lại phân bố ở gần bề mặt điện cực. Trong trường hợp này, lớp điện kép tạo thành từ những electron trên bề mặt kim loại và các cation trong dung dịch (hình 13.1b). Điện tích được chuyển từ pha này sang pha khác đều đi qua lớp điện kép nên trên đoạn đường rất ngắn này điện tích chịu ảnh hưởng rất mạnh của điện trường. Vì khoảng cách giữa các mặt lớp điện kép không lớn hơn bán kính ion nên dù bước nhảy thế trên ranh giới phân chia pha nhỏ (chừng 1 von), cường độ điện trường đạt đến vài chục triệu von/cm. Liên hệ cụ thể vào trường hợp pin Daniel, ta thấy kẽm dễ tan vào dung dịch hơn đồng. Zn để electron trên bề mặt kim loại còn cation Zn^{2+} đi vào dung dịch : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$. Quá trình này gọi là quá trình oxi hóa. Điện cực Zn lúc này mang điện tích âm (do dư electron) và ở sát bề mặt có lớp cation Zn^{2+}. Ta có một lớp điện kép : bề mặt điện cực là mặt âm, lớp Zn^{2+} ở sát bề mặt điện cực là mặt dương. Điện cực lúc này xuất hiện một bước nhảy thế (gọi là thế điện cực). Bước nhảy thế xuất hiện là do xuất hiện lớp điện kép trên ranh giới phân chia hai pha rắn – lỏng. Trên điện cực đồng có quá trình ngược lại : ion Cu^{2+} đi đến điện cực Cu nhận electron của điện cực làm điện cực tích điện dương. Điện tích dương của bề mặt hút các anion tạo thành một lớp điện kép. Trên điện cực đồng xuất hiện một bước nhảy thế tương ứng. Từ đó ta có thể kết luận : nguyên nhân xuất hiện bước nhảy thế trên ranh giới phân chia hai pha là do xuất hiện lớp điện kép trên ranh giới đó. Các bước nhảy thế có thể xuất hiện trên ranh giới phân chia hai pha bất kì, mặc dù cơ chế tạo thành lớp điện kép trong mỗi trường hợp không giống nhau, cơ chế đó phụ

thuộc vào bản chất của các pha tiếp xúc. Trong một hệ điện hóa có thể có các ranh giới tiếp xúc sau :

1) Hai kim loại khác nhau về bản chất hóa học tiếp xúc nhau (thí dụ Cu tiếp xúc với Zn) ở mạch ngoài. Lí luận như trên, trên ranh giới tiếp xúc giữa hai kim loại này cũng có một lớp điện kép và do đó, cũng xuất hiện một bước nhảy. Bước nhảy thế này được gọi là thế tiếp xúc loại một.

2) Kim loại tiếp xúc với dung dịch ở trên đã nghiên cứu. Bước nhảy thế này là thế điện cực.

3) Dung dịch tiếp xúc với dung dịch. Thí dụ dung dịch $CuSO_4$ tiếp xúc với dung dịch $ZnSO_4$. Bước nhảy thế xuất hiện giữa hai dung dịch được gọi là thế khuếch tán.

4) Dung dịch tiếp xúc với khí. Bước nhảy thế trên ranh giới phân chia dung dịch – khí được gọi là thế tiếp xúc loại ba.

5) Kim loại tiếp xúc với khí. Ta có thế tiếp xúc loại hai.

6) Nếu hai dung dịch được ngăn cách nhau bằng một màng bán thấm, ta có thế màng hay thế Donnan.

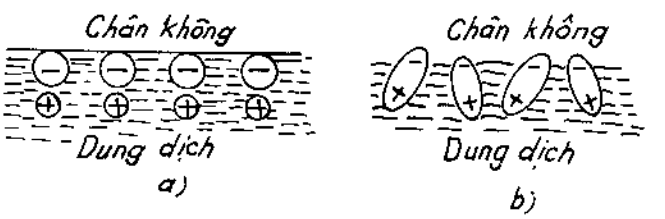
3. Ba nguyên nhân xuất hiện bước nhảy thế trên ranh giới phân chia hai pha

1) Nguyên nhân quan trọng nhất là sự trao đổi các hạt điện tích giữa hai pha dẫn đến tạo thành lớp điện kép.

2) Sự hấp phụ chọn lọc ion trên ranh giới phân chia hai pha cũng làm xuất hiện lớp điện kép. Trong trường hợp này, một trong hai pha hấp phụ ion lên bề mặt. Thế xuất hiện trên ranh giới phân chia dung dịch – khí là do nguyên nhân này.

3) Sự hấp phụ định hướng các phân tử phân cực ở ranh giới phân chia hai pha là nguyên nhân thứ ba làm xuất hiện lớp điện kép (hình 13.2b).

Sự xuất hiện bước nhảy thế trên ranh giới phân chia hai pha là do ba nguyên nhân trên xuất hiện đồng thời. Do đó, theo Lange, thế ganvani giữa hai pha phải là tổng của ba thế ; thế trao đổi các hạt tích điện, thế hấp phụ đặc biệt và thế hấp phụ định hướng. Nếu trong dung dịch không có ion và sự trao đổi ion thì thế ganvani do hai nguyên nhân sau quyết định. Nếu không có cả sự hấp phụ đặc biệt, thế ganvani do hấp phụ định hướng quyết định. Chỉ khi nào vắng mặt cả ba hiệu ứng ấy thì bước nhảy thế mới bằng không.



Hình 13.2. Sơ đồ xuất hiện bước nhảy thế trên ranh giới phân chia chân không – dung dịch do hấp phụ chọn lọc (a) và do hấp phụ định hướng (b).

4. Thế điện hóa

Hiệu thế giữa hai điểm được xác định bằng công điện cần dùng để chuyển một điện tích cơ bản từ điểm này sang điểm khác. Nếu cả hai điểm cùng nằm trong một pha thì công chuyển điện tích chỉ là công điện. Thế giữa hai điểm này có thể xác định được hoặc tính được. Nếu các điểm nằm trong hai pha khác nhau, việc chuyển điện

tích cơ bản từ điểm này sang điểm khác không những chỉ liên quan đến công điện mà còn liên quan đến công hóa học. Hóa thế của các hạt này trong những pha khác nhau là không đồng nhất. Theo nhiệt động hóa học, hóa thế của một hạt i không tích điện bằng :

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right)_{p,T,n_j} \qquad (13.1)$$

trong đó G – thế đẳng nhiệt đẳng áp ; p – áp suất ; T – nhiệt độ ; n_j – số mol của tất cả các cấu tử khác của hệ. Nếu cấu tử i là một hạt tích điện, trạng thái của hệ phụ thuộc vào thành phần hệ, áp suất, nhiệt độ và đại lượng điện trường. Do đó, để mô tả đầy đủ tính chất của các hạt tích điện ở trong hệ, thay năng lượng tự do G, người ta đưa vào năng lượng tự do điện hóa $\overline{G}$, vi phân toàn phần của nó bằng :

$$d\overline{G} = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i + F \sum z_i \varphi dn_i \qquad (13.2)$$

trong đó S – entropi ; V – thể tích hệ ; φ – điện thế của khu vực có hạt i tích điện. Tương tự (13.1), thế điện hóa của các hạt tích điện i được xác định bằng đạo hàm của $\overline{G}$ theo số mol cấu tử đã cho :

$$\overline{\mu}_i = \left(\frac{\delta \overline{G}}{\delta n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}} \qquad (13.3)$$

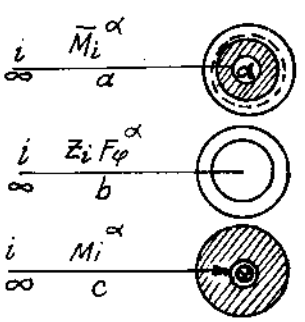
Từ phương trình (13.2), (13.3) suy ra :

$$\overline{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi \qquad (13.4)$$

Khi nghiên cứu các hiện tượng trên ranh giới phân chia pha, cần chỉ rõ các đại lượng $\overline{\mu}_i$, μ_i và φ thuộc vào pha nào. Vì vậy, chỉ số phía trên kí hiệu các pha, thí dụ, đối với pha α ta viết :

$$\overline{\mu^\alpha} = \mu_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha \qquad (13.5)$$

Bây giờ ta cần làm rõ ý nghĩa vật lí của các đại lượng $\overline{\mu_i^\alpha}$, μ_i^α và φ^α.



Hình 13.3. Phân tích thế điện hóa của hạt i trong pha α thành các phần hóa học và điện hóa.

Giả dụ rằng, pha dẫn điện α (kim loại hay dung dịch chất điện li) có dạng hình cầu, toàn bộ điện tích chỉ tập trung ở lớp bề mặt của hình cầu. Lớp này rất mỏng. Hạt tích điện i nằm trong chân không cách pha α rất xa (hình 13.3a).

Việc chuyển hạt tích điện này từ ∞ vào bên trong pha α tiêu tốn một công. Nhân công này với số Avogadro N ta được thế điện hóa $\overline{\mu_i^\alpha}$. Bởi vậy, thế điện hóa của hạt i trong pha α bằng công chuyển một mol cấu tử i từ vô cực trong chân không vào bên trong pha α. Để phân tách công này thành hai phần : công điện và công hóa học, ta tưởng tượng có thể tách lớp mỏng bề mặt mang điện tích ra khỏi pha α. Sau khi tách, được hai phần : vỏ hình cầu tích điện và nhân hình cầu không mang điện tích (hình 13.3b và c). Lớp vỏ hình cầu mang điện tích bề mặt χ^α. Đối với dung dịch, thế bề mặt χ^α được xác định bằng sự định hướng các lưỡng cực

dung môi nằm trong dung dịch ở ranh giới phân chia hai pha kim loại - dung dịch, còn trên ranh giới phân chia kim loại - chân không χ^α xuất hiện là do khí electron chuyển từng phần từ kim loại vào chân không nằm sát ngay trên bề mặt kim loại. Lớp khí electron cùng với ion dương của mạng lưới tinh thể tạo thành một lớp điện kép. Nếu chuyển hạt i có điện tích $z_i e$ vào lớp vỏ mang điện tích phải tiêu tốn công $z_i e\varphi$. Nhân công này với số Avogadro N ta được công điện của thế điện hóa $-z_i F\varphi^\alpha$ (hình 13.3b). Đại lượng φ^α được gọi là nội thế của pha α. Theo Lange, nội thế là thế của pha tích điện. Để chuyển một điện tích e từ vô cực vào bên trong pha tích điện cần tiêu tốn một công $e\varphi$. Nếu chuyển hạt tích điện từ vô cực tới bề mặt kim loại nằm trong chân không phải dùng một công. Công này bằng ngoại thế ψ^α của pha α. Ngoại thế ψ^α xuất hiện do điện tích tĩnh điện tự do của pha α. Ngoại thế là hiệu thế giữa một điểm nằm sát bề mặt kim loại (nhưng ở điểm này các lực bề mặt còn chưa xuất hiện) và một điểm ở vô cực. Giữa nội thế, ngoại thế, thế bề mặt có mối liên hệ sau :

$$\varphi^\alpha = \psi^\alpha + \chi^\alpha \qquad (13.6)$$

Nếu điện tích tĩnh điện tự do của pha α bằng không :

$$\psi^\alpha = 0 \text{ và } \varphi^\alpha = \chi^\alpha$$

Bây giờ ta nghiên cứu công chuyển một hạt tích điện i từ chân không vào bên trong hình cầu không tích điện còn lại (hình 13.3c). Nhân với N, công chuyển này bằng hóa thế μ_i^α của hạt tích điện trong pha α. Nếu pha α là dung dịch vô cùng loãng, hạt i là ion thì đại lượng μ_i^α được xác định bằng năng lượng tương tác ion - lưỡng cực và bằng năng lượng sonvat hóa. Năng lượng tương tác hóa học giữa hạt tích điện và pha do các lực tĩnh điện quyết định. Công chuyển các hạt thực (ion, electron v.v.) có thể xác định được. Do đó, trong bất cứ thí nghiệm nào ta cũng có thể đo được thế điện hóa hoặc hiệu thế điện hóa giữa hai pha α và β :

$$\overline{\mu_i^\beta} - \overline{\mu_i^\alpha} = \mu_i^\beta - \mu_i^\alpha + (\varphi^\beta - \varphi^\alpha)z_i F \qquad (13.7)$$

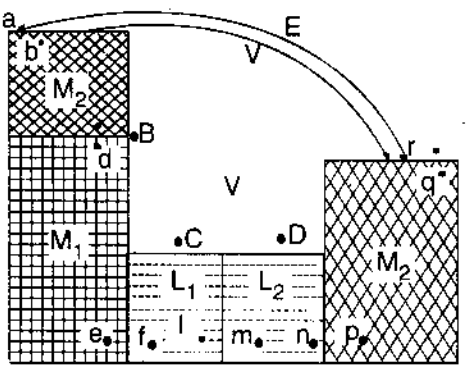
Từ biểu thức (13.7) suy ra rằng, chỉ có thể đo được hiệu thế giữa các điểm nằm trong các pha có thành phần hóa học đồng nhất. Thực vậy, lúc đó :

$$\mu_i^\beta = \mu_i^\alpha \text{ và } \varphi^\beta - \varphi^\alpha = (\overline{\mu_i^\beta} - \overline{\mu_i^\alpha}) : z_i F$$

Chẳng hạn có thể đo được hiệu thế giữa 2 mẩu kim loại giống nhau hoặc giữa các điểm khác nhau trong chân không. Nếu các điểm này phân bố trong các pha có thành phần hóa học khác nhau, thì hiệu thế hai điểm này không đo được. Vậy thế điện hóa, thế bề mặt và sức điện động của pin ganvani là những đại lượng đo được, còn nội thế, hóa thế và bước nhảy thế tuyệt đối là những đại lượng không đo được.

Từ những điều trình bày ở trên ta có thể nói : thế điện hóa là năng lượng tổng cộng của quá trình chuyển hạt tích điện i từ vô cực vào trong pha α. Hóa thế là năng lượng tương tác của hạt i trong pha α với các hạt tạo thành pha này. Thế bề mặt là mức độ biến đổi năng lượng của hạt tích điện khi chuyển qua lớp kép lưỡng cực trên bề mặt pha α. Ngoại thế là mức độ biến đổi năng lượng của hạt tích điện i do tương tác của hạt với các điện tích tự do của pha α. Nội thế là tổng số biến đổi năng lượng do chuyển hạt tích điện qua lớp kép lưỡng cực trên bề mặt pha α và do tương tác của hạt này với các điện tích tự do của pha α. Bước nhảy thế giữa hai điểm a, b

trong hình 13.4 là thế bề mặt giữa kim loại M_2 và pha khí V, có thể kí hiệu qua ${}_V\chi_{M_2}$ và ${}_{M_2}\chi_V$. Tất nhiên, ${}_V\chi_{M_2} = -{}_{M_2}\chi_V$



Hình 13.4. Hệ điện hóa có chỉ vị trí xuất hiện các bước nhảy thế M_1, M_2 – các kim loại điện cực ; L_1, L_2 – các dung dịch ; V – pha khí.

Bước nhảy thế giữa các điểm c và d phân bố trên ranh giới hai pha kim loại M_1 và M_2 là hiệu của các nội thế tương ứng. Các điểm e, f và n, p là nơi xuất hiện các hiệu thế : kim loại – dung dịch. Hiệu các nội thế được gọi là thế ganvani, nhưng hiệu các nội thế giữa kim loại và dung dịch thường được gọi là thế Nernst (còn gọi là thế điện cực). Hiệu các ngoại thế của hai pha α và β được gọi là thế Volta, kí hiệu là $\psi_\alpha\beta$. Chẳng hạn, hiệu thế giữa các điểm B và C là thế Volta giữa kim loại M_1 với dung dịch L_1, hiệu thế giữa các điểm C và D là thế Volta giữa dung dịch L_1 và dung dịch L_2. Thế Volta còn được gọi là hiệu thế tiếp xúc ngoài. Hiệu thế giữa hai điểm e và f là thế điện cực của kim loại M_1. Hiệu thế giữa các điểm *l*, m là thế ganvani của dung dịch L_1 và L_2. Nếu L_1 và L_2 là hai dung môi không trộn lẫn thì thế ganvani ở đây được gọi là thế ganvani giữa hai chất lỏng hay thế chất lỏng – pha. Nếu L_1 chỉ khác L_2 về bản chất điện li hoặc chúng chỉ khác nhau về nồng độ chất điện li còn bản chất hai dung môi giống nhau hoàn toàn (thí dụ cả hai bên dung dịch L_1, L_2 đều có dung môi là nước), thế ganvani này được gọi là thế khuếch tán.

§14. Hiệu thế tiếp xúc và nguyên nhân xuất hiện sức điện động của pin Ganvani

1. Hiệu thế tiếp xúc giữa hai kim loại

Khi cho hai kim loại M_I và M_{II} tiếp xúc nhau trong chân không ta quan sát được ba mặt ranh giới phân chia hai ranh giới phân chia kim loại – chân không và một ranh giới kim loại – kim loại. Trên hình 14.1 mô tả hai loại kim loại M_I và M_{II} tiếp xúc nhau trong chân không. A và B là những ranh giới phân chia kim loại – chân

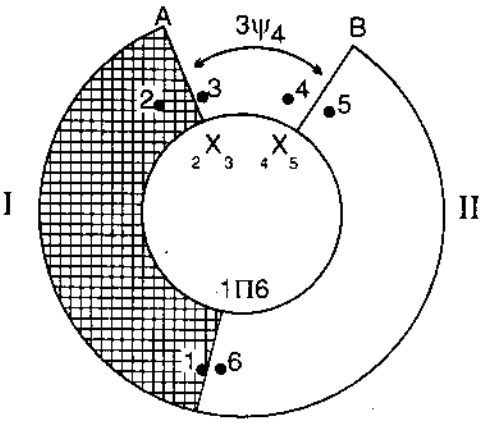
không. C là ranh giới phân chia kim loại - kim loại. Tương ứng với ba ranh giới này có ba bước nhảy thế : hai bước nhảy thế kim loại - chân không và một bước nhảy thế kim loại - kim loại.

Giả dụ rằng, chuyển electron trong sơ đồ hình 14.1 theo chiều kim đồng hồ. Công cần dùng để chuyển electron trong trường hợp này bằng :

$$_2\chi_3 + {}_3\psi_4 + {}_4\chi_5 + {}_6\varphi_1 = 0$$

hay :

$${}_6\varphi_1 = -{}_2\chi_3 - {}_3\psi_4 - {}_4\chi_5 = {}_3\chi_2 + {}_4\psi_3 + {}_5\chi_4 \quad (14.1)$$



Hình 14.1. Sơ đồ mô tả hai kim loại tiếp xúc nhau.

Từ (14.1) suy ra, thế ganvani giữa hai pha bằng thế Volta cộng với hai thế bề mặt. Theo phương trình (13.7), hiệu thế điện hóa của cấu tử i giữa hai kim loại ở điểm 1 và 6 bằng :

$$\mu_i^{-I} - \mu_i^{-II} = \mu_i^{I} - \mu_i^{II} + z_iF(\varphi^{I} - \varphi^{II}) = \mu_i^{I} - \mu_i^{II} + z_iF\,{}_6\varphi_1 \quad (14.2)$$

trong đó $(\varphi^{I} - \varphi^{II}) = {}_6\varphi_1$

Đặt ${}_6\varphi_1$ từ (14.1) vào (14.2) ta được :

$$\mu_i^{-I} - \mu_i^{-II} = \mu_i^{I} - \mu_i^{II} + z_iF\,{}_3\chi_2 + z_iF\,{}_4\psi_3 + z_iF\,{}_5\chi_4 \quad (14.2a)$$

Trong điều kiện cân bằng, thế điện hóa của cấu tử i trong hai kim loại bằng nhau :

$$\mu_i^{-I} - \mu_i^{-II} = \mu_i^{I} - \mu_i^{II} + z_iF\,{}_6\varphi_1 = 0$$

suy ra :

$${}_6\varphi_1 = \frac{\mu_i^{II} - \mu_i^{I}}{z_iF} \quad (14.3)$$

Nếu cả hai pha đều là kim loại, cấu tử tham gia vào quá trình trao đổi giữa hai pha này là electron nên phương trình (14.3) có thể viết như sau :

$${}_6\varphi_1 = \frac{\mu_e^{II} - \mu_e^{I}}{F} \quad (14.4)$$

nghĩa là thế ganvani ở chỗ tiếp xúc hai kim loại được xác định bằng hiệu hóa thế của các electron trong các kim loại này. Từ phương trình (14.4) ta thấy : thế ganvani có thể tính từ hóa thế của electron trong hai pha. Nhưng vì không xác định được hóa thế của electron nên thế tiếp xúc - trong cũng không xác định được. Ta viết lại phương trình (14.2a) :

$$\mu_i^{-I} - \mu_i^{-II} = \mu_i^{I} + z_iF\,{}_3\chi_5 - \mu_i^{II} - z_iF\,{}_4\chi_5 + z_iF\,{}_4\psi_3 =$$

$$= (\mu_i^{I} + z_iF\,{}_3\chi_2) - (\mu_i^{II} + z_iF\,{}_4\chi_5) + z_iF\,{}_4\psi_3 \quad (14.5)$$

Đại lượng $\mu_i^j + z_i F\chi_j$ được gọi là thế thực α_j^j của hạt i trong pha j :

$$\mu_i^j + z_i F\chi_j = \alpha_j^j \tag{14.6}$$

Thế thực α_i^j bằng công w_j^j chuyển hạt i từ pha j vào chân không nằm sát với pha j nhưng ngược về dấu :

$$w_j^j = -\alpha_j^i \tag{14.7}$$

Công này được gọi là công tách hạt i. Thay (14.6), (14.7) vào (14.5), ta được :

$$\mu_i^{-I} - \mu_i^{-II} = w_i^{II} - w_i^I + z_i F_4\psi_3$$

Trong điều kiện cân bằng điện hóa $\mu_i^{-II} = \mu_i^{-I}$ ta được :

$$z_i F_4\psi_3 = w_i^I - w_i^{II}$$

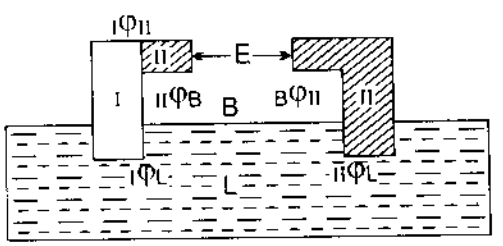
hay :

$$_4\psi_3 = \frac{w_i^I - w_i^{II}}{z_i F} \tag{14.8}$$

Trong trường hợp hai kim loại tiếp xúc nhau

$$_4\psi_3 = \frac{w_e^{II} - w_e^I}{N.e} \tag{14.9}$$

Bởi vậy, thế Volta giữa hai kim loại bằng hiệu công tách electron của hai kim loại này chia cho số Farađây F = N.e. Công tách điện tử có thể xác định được bằng thực nghiệm nên thế Volta cũng tính được. Biết công tách electron ta có thể tính được thế $_4\psi_3$ cho các kim loại khác nhau. Nếu cho hai kim loại có công tách electron khác nhau tiếp xúc với nhau, electron sẽ chuyển từ kim loại có công tách electron thấp sang kim loại có công tách electron cao. Do đó, kim loại có công tách electron nhỏ tích điện dương còn kim loại có công tách electron lớn hơn sẽ mang điện âm.



Hình 14.2. Sơ đồ nguyên tố ganvani để tính sức điện động

2. Nguyên nhân xuất hiện sức điện động của nguyên tố ganvani.

Nếu đem ngâm hai đầu tự do không tiếp xúc nhau trên hình 14.1 vào dung dịch chất điện li, ta được một mạch kín của nguyên tố ganvani (hình 14.2)

Trên hình 14.2 ta thấy có năm ranh giới tiếp xúc, do đó, có năm bước nhảy thế. Tổng đại số các bước nhảy thế bằng :

$$E + {}_B\varphi_{II} + {}_{II}\varphi_L + {}_L\varphi_I + {}_I\varphi_{II} + {}_{II}\varphi_B = 0$$

suy ra :

$$E = -{}_{II}\varphi_L - {}_L\varphi_I - {}_I\varphi_{II} - {}_{II}\varphi_B - {}_B\varphi_{II} = {}_I\varphi_L - {}_{II}\varphi_L - {}_I\varphi_{II} \tag{14.10}$$

trong đó $_I\varphi_L - {}_{II}\varphi_L$ là hiệu thế điện cực giữa kim loại và chất điện li, $_I\varphi_{II}$ là thế tiếp xúc giữa kim loại I và kim loại II. Qua phương trình (14.10) ta thấy sức điện động

E của nguyên tố ganvani bằng hiệu hai thế điện cực và các thế tiếp xúc khác. Nhưng vì thế tiếp xúc rất nhỏ, có thể bỏ qua nên :

$$E = {}_{I}\varphi_{L} - {}_{II}\varphi_{L} \qquad (14.11)$$

sức điện động của nguyên tố ganvani bằng hiệu của hai thế điện cực.

3. Thế điện cực

Từ biểu thức (14.11) ta biết rằng, nếu sức điện động của nguyên tố ganvani E đo được và biết một trong hai thế điện cực, ta có thể xác định được thế của điện cực còn lại. Vì vậy, để đo thế điện cực thường lắp điện cực này với một điện cực phụ thứ hai tạo thành một nguyên tố ganvani. Người ta thường dùng điện cực hiđrô tiêu chuẩn làm điện cực so sánh. Người ta công nhận điện cực hiđro tiêu chuẩn có áp suất hiđro trên bề mặt điện cực bằng một atmôtphe và có hoạt độ ion hiđro bằng một. Thế của điện cực hiđro tiêu chuẩn bằng 0 Von. Thế tính theo điện cực hiđro được biểu diễn theo "thang hiđro". Mắc điện cực hiđro với điện cực nghiên cứu thành một nguyên tố ganvani rồi đo sức điện động của nguyên tố này. Dấu của thế điện cực là dương nếu điện cực nghiên cứu trong nguyên tố này là đầu dương, nếu điện cực nghiên cứu là đầu âm, dấu của thế điện cực là âm. Để sức điện động của nguyên tố luôn luôn dương, khi xác định sức điện động cũng như khi xác định các hiệu thế riêng, ta cần lấy các trị số dương hơn (hoặc ít âm hơn) trừ cho các trị số âm hơn (hoặc dương ít hơn). Thí dụ, điện cực bạc có thế tiêu chuẩn trong dung dịch nước bằng +0,799 Von, còn thế tiêu chuẩn của điện cực cađimi là −0,402 Von. Vậy, sức điện động của nguyên tố bạc − cađimi là :

$$E = \varphi_{Ag} - \varphi_{cd} = 0{,}799 - (-0{,}402) = 1{,}201 \text{ Von.}$$

§15. Cân bằng trên ranh giới điện cực - dung dịch và trong hệ điện hóa

1. Cân bằng trên ranh giới điện cực - dung dịch

Ta nghiên cứu hai trường hợp đơn giản nhất xác lập cân bằng điện hóa trên ranh giới phân chia pha :

a) Cân bằng trên ranh giới hai kim loại khác nhau. Khi xác lập cân bằng, trên ranh giới hai kim loại xảy ra quá trình trao đổi electron giữa hai kim loại cho đến khi đạt cân bằng electron

$$e(M_1) \rightleftharpoons e(M_2)$$

Điều kiện cân bằng có dạng : $\mu_e^{-M_1} = \mu_e^{-M_2}$

hay $\mu_e^{M_1} - F\varphi^{M_1} = \mu_e^{M_2} - F\varphi^{M_2}$

Thế ganvani trên ranh giới kim loại - kim loại bằng

$$\varphi^{M_2} - \varphi^{M_1} = \frac{\mu_e^{M_2} - \mu_e^{M_1}}{F}$$

Bởi vậy, ở trạng thái cân bằng, công chuyển electron từ một kim loại sang kim loại khác bằng không, nhưng hiệu thế ganvani trên ranh giới hai kim loại khác không, vì các hóa thế của electron trong các kim loại khác nhau là không đồng nhất.

b) Cân bằng trên ranh giới kim loại – dung dịch. Khi cân bằng, trên ranh giới kim loại – dung dịch xảy ra quá trình trao đổi ion kim loại M^{z+} trong dung dịch và trong mạng lưới tinh thể kim loại :

$$M^{z+} \text{ (kim loại)} \rightleftharpoons M^{z+} \text{ (dung dịch)}$$

Ở trạng thái cân bằng, thế điện hóa của ion kim loại trong mạng lưới tinh thể và trong dung dịch bằng nhau

$$\bar{\mu}^{M}_{M^{z+}} = \bar{\mu}^{dd}_{M^{z+}}$$

hay :
$$\mu^{M}_{M^{z+}} + z_+F\varphi^{M} = \mu^{dd}_{M^{z+}} + z_+F\varphi^{dd}$$

nên thế ganvani trên ranh giới kim loại – dung dịch bằng :

$$\varphi^{M} - \varphi^{dd} = \frac{\mu^{dd}_{M^{z+}} - \mu^{M}_{M^{z+}}}{z_+F}$$

Vì $\mu^{dd}_{M^{z+}} = \mu^{0(dd)}_{M^{z+}} + RT\ln a_{M^{z+}}$, còn $\mu^{M}_{M^{z+}} = \text{const}$ nên phương trình có thể viết :

$$\varphi^{M} - \varphi^{dd} = \text{const} + \frac{RT}{z_+F}\ln a_{M^{z+}} \qquad (15.1)$$

Phương trình này rất giống phương trình Nernst. Vì vậy, người ta coi phương trình (15.1) là trường hợp riêng của phương trình Nernst đối với một thế ganvani riêng biệt. Bởi vậy, trong các điều kiện cân bằng điện hóa trên ranh giới điện cực – dung dịch, công chuyển ion M^{z+} từ kim loại vào dung dịch (hoặc ngược lại) bằng không. Nhưng, vì không đo được thế ganvani nên ta không thể biết ở nồng độ nào của ion M^{z+} để $\varphi^{M} = \varphi^{dd}$. Thực ra, trên ranh giới điện cực – dung dịch không những chỉ có cân bằng ion mà còn có cân bằng electron. Chẳng hạn, khi cho kim loại tiếp xúc với dung môi ta có cân bằng sau đây :

$$M^{+}(M) + e(M) \rightleftharpoons M^{+}(dd) + e(dd)$$

trong đó $M^{+}(M)$ và e(M) là ion kim loại và electron trong pha kim loại ; $M^{+}(dd)$, e(dd) là ion kim loại sonvat hóa và electron trong dung dịch. Từ điều kiện cân bằng suy ra :

$$\bar{\mu}^{M}_{M^{+}} + \bar{\mu}^{M}_{e} = \bar{\mu}^{dd}_{M^{+}} + \bar{\mu}^{dd}_{e} \text{ hoặc } \bar{\mu}^{M}_{M^{+}} = \bar{\mu}^{dd}_{M^{+}} \text{ và } \bar{\mu}^{M}_{e} = \bar{\mu}^{dd}_{e}$$

Hiệu thế ganvani có dạng phương trình Nernst sau đây :

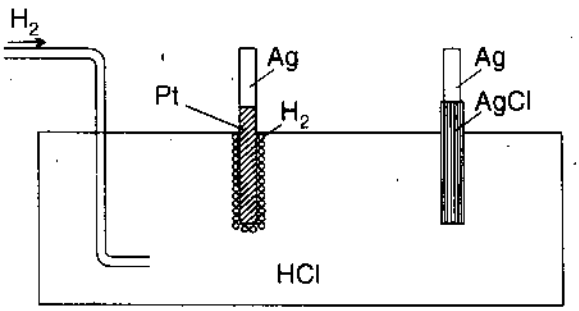
$$\varphi^{M} - \varphi^{dd} = \frac{\mu^{dd}_{M^{+}} - \mu^{M}_{M^{+}}}{F} = \frac{\mu^{M}_{e} - \mu^{dd}_{e}}{F} \qquad (15.2)$$

Quan niệm cân bằng electron do trường phái Frumkin đề xuất cho phép rút ra hàng loạt kết luận bổ ích khi giải thích các hệ điện hóa. Quan niệm cân bằng electron tổng quát hơn quan niệm cân bằng ion.

2. Cân bằng trong mạch điện hóa

Nối hai bán nguyên tố ganvani thành một cặp điện hóa (nguyên tố ganvani). Nối hai điện cực này bằng dây dẫn điện. (hình 15.1).

Ta lấy một thí dụ. Dung dịch điện li của nguyên tố ganvani là HCl, một điện cực là điện cực hiđrô tiêu chuẩn. Điện cực thứ hai là điện cực bạc clorua. Hiệu thế ở các đầu tiếp xúc của nguyên tố này gồm ba thế ganvani : thế tiếp xúc Ag-Pt($_{Ag}\varphi_{Pt}$), thế tiếp xúc Pt - dung dịch ($_{dd}\varphi_{Pt}$) và thế tiếp xúc Ag - dung dịch ($_{dd}\varphi_{Ag}$)



Hình 15.1. Sơ đồ pin hiđro - AgCl

$$E = {}_{Ag}\varphi_{Pt} + {}_{Pt}\varphi_{dd} + {}_{dd}\varphi_{Ag}$$

Ta có thể tìm được biểu thức của các thế ganvani này nếu ta nghiên cứu các cân bằng trên các ranh giới pha này. Trên ranh giới Ag - Pt có cân bằng :

$$e(Ag) \rightleftharpoons e(Pt)$$

Điều kiện cân bằng của nó bằng : $\mu_e^{-Ag} \rightleftharpoons \mu_e^{-Pt}$

nghĩa là : $\mu_e^{Ag} - F\varphi^{Ag} = \mu_e^{Pt} - F\varphi^{Pt}$

suy ra : $${}_{Ag}\varphi_{Pt} = \varphi^{Pt} - \varphi^{Ag} = \frac{\mu_e^{Pt} - \mu_e^{Ag}}{F} \qquad (15.3)$$

Trên ranh giới tiếp xúc (Pt)H_2 với dung dịch có :

$$\frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons H_{hp} \rightleftharpoons H^+ + e$$

Điều kiện cân bằng có thể viết :

$$\frac{1}{2}\mu_{H_2} = \mu_e^{-Pt} + \mu_{H^+}^{-dd}$$

hay : $$\frac{1}{2}\mu_{H_2} = \mu_e^{Pt} - F\varphi^{Pt} + \mu_{H^+}^{dd} + F\varphi^{dd}$$

suy ra : $${}_{Pt}\varphi_{dd} = \varphi^{dd} - \varphi^{Pt} = \frac{1}{F}\left(\frac{1}{2}\mu_{H_2} - \mu_{H^+}^{dd} - \mu_e^{Pt}\right) \qquad (15.4)$$

Trên ranh giới tiếp xúc Ag - dung dịch có :

$$AgCl + e\ (Ag) \rightleftharpoons Ag + Cl^-$$

Điều kiện cân bằng :

$$\mu_{AgCl} + \mu_e^{-Ag} = \mu_{Ag} + \mu_{Cl^-}^{-dd}$$

nghĩa là

$$\mu_{AgCl} + \mu_e^{Ag} - F\varphi^{Ag} = \mu_{Ag} + \mu_{Cl^-}^{dd} - F\varphi^{dd}$$

suy ra : $${}_{dd}\varphi_{Ag} = \varphi^{Ag} - \varphi^{dd} = \frac{1}{F}(\mu_{AgCl} - \mu_{Ag} - \mu_{Cl^-}^{dd} + \mu_e^{Ag}) \qquad (15.5)$$

Đặt các biểu thức (15.3 - 15.5) vào phương trình (15.2) ta được :

$$E = \frac{1}{F}\left[\frac{1}{2}\mu_{H_2} + \mu_{AgCl} - \mu_{Ag} - (\mu_{H^+}^{dd} + \mu_{Cl^-}^{dd})\right] = \frac{1}{F}\left[\frac{1}{2}\mu_{H_{2+}} + \mu_{AgCl} - \mu_{Ag} - \mu_{HCl}\right] \quad (15.6)$$

Vì biến thiên năng lượng tự do Gibbs đối với phản ứng hóa học :

$$AgCl + \frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons Ag + HCl$$

bằng : $\Delta G = \mu_{Ag} + \mu_{HCl} - \mu_{AgCl} - \frac{1}{2}\mu_{H_2}$, nên phương trình (15.6) có thể viết :

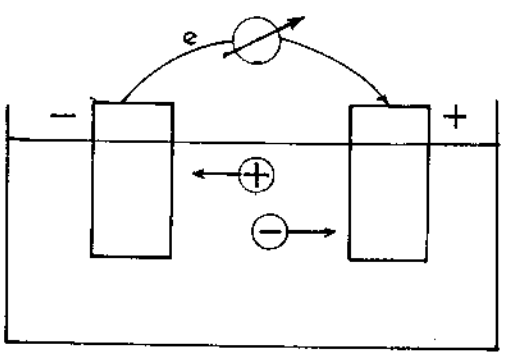
$$E = -\Delta G / F.$$

Tổng quát, đối với các phản ứng bất kì thực hiện trong mạch điện hóa khi có z electron tham gia phản ứng :

$$E = -\frac{\Delta G}{zF} \quad (15.7)$$

Bởi vậy, hiệu thế ở hai đầu mạch điện hóa cân bằng có liên quan mật thiết với sự biến thiên năng lượng tự do Gibbs trong phản ứng hóa học tương ứng. Hiệu thế E này được gọi là sức điện động. Nếu cân bằng không được xác lập (dù là chỉ trên một ranh giới) trên từng ranh giới pha riêng biệt, hiệu thế E này không bằng sức điện động và không dùng được phương trình (15.7). Đại lượng zFE đặc trưng cho công điện cực đại có thể nhận được. Phương trình (15.7) là cơ sở để tính ΔG của các phản ứng hóa học khác nhau. Trong nguyên tố ganvani, điện cực nào có thế cân bằng âm hơn (hoặc ít dương hơn) là cực âm của nguyên tố. Điện cực đó có chuyển ion kim loại vào dung dịch. Trên điện cực lúc này dư electron, chuyển sang điện cực kia qua dây dẫn kim loại. Điện cực có thế tiêu chuẩn dương hơn (hoặc ít âm hơn) hấp thụ các electron này, tạo thành pha mới : kết tinh kim loại, tạo pha khí v.v... Như thế, điện cực có thế tiêu chuẩn âm hơn bị hòa tan (bị oxi hóa) ; điện cực có thế tiêu chuẩn dương hơn sẽ bị khử. Kết quả của hai phản ứng điện hóa trên hai điện cực (thường gọi là hai phản ứng điện cực) cho ta dòng điện chạy trên dây dẫn kim loại. Để minh họa, ta thử xem các phản ứng điện cực xảy ra như thế nào trong nguyên tố Daniel ở trên :

$$- Zn \mid ZnSO_4\ (1M) \parallel CuSO_4\ (1M) \mid Cu +$$



Hình 15.2. Chiều chuyển động của electron và các ion trong nguyên tố ganvani.

Thế tiêu chuẩn kẽm (−0,77 Von) âm hơn thế tiêu chuẩn của đồng (+ 0,33 Von) nên kẽm bị oxi hóa. Trên điện cực kẽm có phản ứng hòa tan kẽm : $Zn = Zn^{2+} + 2e$. Trên điện cực đồng, electron bị các ion Cu^{2+} chiếm lấy ; vì thế, có sự kết tủa đồng : $Cu^{2+} + 2e = Cu$.

Phản ứng chung của cả hai phản ứng điện cực là : $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$.

Electron trong dây dẫn chuyển từ cực kẽm (âm) sang cực đồng (dương) ; còn trong dung dịch, ion dương chuyển từ cực dương sang cực âm. Ion âm chuyển ngược chiều với ion dương. Điện cực có ion âm (còn gọi là anion) chuyển đến gọi là anốt ; điện cực có cation (tức ion dương) chuyển đến gọi là catốt. Trên anốt xảy ra phản ứng oxi hóa (nhường electron

tan kim loại) và thường gọi là phản ứng oxi hóa anốt hay sự hòa tan anốt kim loại. Trên catốt xảy ra phản ứng khử (nhận electron), thường được gọi là phản ứng khử catốt.

Nếu ta có một nguyên tố ganvani tạo thành từ hai kim loại I và II :

$$(-)\ M_I \mid M_I^{z+} \mid\mid M_{II}^{z+} \mid M_{II}\ (+)$$

Các quá trình xảy ra trong nguyên tố có thể viết như sau :

ở anốt (cực −) : $M_I \longrightarrow M_I^{Z+} + ze$

ở catốt (cực +) : $M_{II}^{z+} + ze \longrightarrow M_{II}$

Phản ứng chung : $M_I + M_{II}^{z+} \longrightarrow M_I^{z+} + M_{II}$

Ở trạng thái cân bằng, nguyên tố làm việc thuận nghịch, do đó phản ứng chung là :

$$M_I + M_{II}^{z+} \rightleftharpoons M_I^{z+} + M_{II}$$

Viết một cách tổng quát phản ứng hóa học chung xảy ra trong hệ điện hóa thuận nghịch : $aA + bB = cC + dD$

Sự biến thiên thế đẳng áp của phản ứng này bằng :

$$\Delta G = \Delta G^o + RT\ln\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

trong đó a_A, a_B, a_C, a_D – hoạt độ các chất đầu và các sản phẩm phản ứng ở điều kiện nhất định, hay :

$$\Delta G = \sum \mu_i \gamma_i$$

trong đó μ_i – hóa thế cấu tử γ_i – hệ số tỉ lệ tương ứng.

So hai biểu thức sau này với (15.7) ta thấy :

$$\Delta G = -zFE = \Delta G_o + RT\ln\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \qquad (15.8)$$

và $$\Delta G = -zFE = \sum \mu_i \gamma_i \qquad (15.9)$$

Thay $\Delta G_o = -zFE_o$ (trong đó E_o – sức điện động tiêu chuẩn) vào (15.8) ta có :

$$E = E_o + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_C^c \cdot a_D^d} \qquad (15.10)$$

Phương trình (15.10) được gọi là phương trình Nernst. Có thể sử dụng (15.9) hoặc (15.10) để tính sức điện động của nguyên tố ganvani. Trong phương trình (15.10), a là hoạt độ và có thể biểu diễn dưới dạng tích của nồng độ molan m với hệ số hoạt độ f. Đối với chất điện li 1 – 1 ta có :

$$a_{M^+} = mf_+,\ a_{X^-} = mf_-.$$

Ta biết rằng

$$a_{MX} = a_{M^+} \cdot a_{X^-} = (mf_+)(mf_-) = m^2 f_\pm^2 \qquad (15.11)$$

trong đó $f_\pm$ – hệ số hoạt độ trung bình của ion chất điện li 1 – 1. Từ (15.11) suy ra : $f_\pm = \sqrt{f_+ \cdot f_-}$.

Đối với chất điện li đa hóa trị, ta có :

$$a_M = \gamma_+ \cdot f_+ . m \; ; \qquad a_X = \gamma_- \cdot f_- \cdot m$$

trong đó γ_+, γ_- - hệ số tỉ lượng của cation và anion tương ứng.

Thí dụ : Tính SĐĐ của nguyên tố sau đây ở 25°C :

$$- Zn \mid ZnCl_2 \ (0{,}005) \parallel CdCl_2 \ (2) \mid Cd +$$

Thế tiêu chuẩn của Cd^{2+}/Cd là - 0,402 Von và của Zn^{2+} / Zn là -0,763 V. Hệ số hoạt độ trung bình của $CdCl_2$ 2M bằng 0,044, của $ZnCl_2$ 0,005 M bằng 0,789.

$$E = E_{oCd^{2+}/Cd} - E_{oZn^{2+}/Zn} + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{2.0{,}044}{0{,}005 . 0{,}789} = 0{,}4V$$

3. Tính hằng số cân bằng của phản ứng từ E_o

Biết rằng :

$$\Delta G_o = - RT\ln K \text{ và } \Delta G_o = - zFE_o, \text{ suy ra :}$$

$$E_o = \frac{RT}{zF} \ln K = \frac{0{,}0591}{z} \lg K \qquad (15.12)$$

Thí dụ : Tính K của phản ứng $Sn + Pb^{2+} = Pb + Sn^{2+}$. Cho thế điện cực tiêu chuẩn : $\varphi^o_{Sn^{2+}/Sn} = - 0{,}140$ Von, $\varphi^o_{Pb^{2+}/Pb} = -0{,}126$ Von

$$E_o = \varphi^o_{Pb^{2+}/Pb} - \varphi^o_{Sn^{2+}/Sn} = - 0{,}126 - (- 0{,}014) = 0{,}014 \text{ Von}$$

$$E_o = \frac{0{,}0591}{2} \lg K.$$

Suy ra K :

$$K = \frac{a_{Sn^{2+}}}{a_{Pb^{2+}}} = 2{,}97$$

Nếu tính sức điện động (SĐĐ) hoặc thế điện cực theo phương trình (15.9) :

$E = - (\Delta\mu) / zF = - (\sum \mu_i \gamma_i) / zF$ cần phân biệt một số trường hợp sau :

a) Chất phản ứng là pha rắn hoặc lỏng thuần túy. Hóa thế của chất rắn sạch và chất lỏng tinh khiết ở P = const và T = const là một đại lượng không đổi : $\mu_{rắn}$ = const ; $\mu_{lỏng}$ = const.

b) Chất phản ứng nằm trong dung dịch có nồng độ C. Hóa thế cấu tử khí bằng :

$$\mu_{khí} = \mu^o = RT\ln P$$

c) Chất phản ứng nằm trong dung dịch, có nồng độ C. Hóa thế của nó bằng :

$$\mu = \mu^o + RT\ln a$$

(*trong đó* μ^o là hằng số, a - hoạt độ). Đối với dung dịch loãng :

$$\mu = \mu^o + RT\ln(fC)$$

trong đó : a = f.C (f - hệ số hoạt độ).

4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến cân bằng trong hệ điện hóa

Ứng dụng phương trình Gibbs - Helmholtz cho hệ điện hóa :

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{d(\Delta G)}{dT}$$

ta được : $$\Delta G = -zFE = \Delta H + T\frac{d(\Delta G)}{dT}$$

suy ra : $$E = -\frac{\Delta H}{zF} + T\frac{dE}{dT} \qquad (15.13)$$

Vì $\frac{d(\Delta G)}{dT} = -\Delta S$ nên $-\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta S}{zF}$.

Bởi vậy, hệ số nhiệt độ của SĐĐ đặc trưng cho sự biến thiên entropi ΔS trong phản ứng hóa học tương ứng, còn đại lượng $zFT\frac{dE}{dT} = T\Delta S$ xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học thuận nghịch xảy ra trong hệ điện hóa. Mặt khác, đại lượng ΔH đặc trưng cho hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học bất thuận nghịch. Từ phương trình (15.13) ta thấy rằng, nếu biết E và hệ số nhiệt độ của nó $\frac{dE}{dT}$ ở P = const, ta có thể tính được hiệu ứng nhiệt hóa học $\overline{Q}_p = -\Delta H$ của phản ứng xảy ra trong nguyên tố. Bản thân hiệu ứng nhiệt này cũng có thể đo được trong nhiệt lượng kế. Nó có thể âm (hoặc dương) tùy theo phản ứng tỏa (hoặc thu nhiệt). Nếu dòng điện đi qua nguyên tố nhỏ đến nỗi dung dịch không tỏa nhiệt ta có thể bỏ qua hiệu ứng nhiệt này. Quá trình tỏa nhiệt (hay thu nhiệt) thuận nghịch xảy ra trên tất cả các ranh giới phân chia pha và tỉ lệ với lượng chất bị biến đổi (đã phản ứng). Hiệu ứng nhiệt trên những ranh giới phân chia này có tên gọi là hiệu ứng Peltier. Hiệu ứng Peltier sinh ra do sự khác nhau của ΔH và ΔG. Người ta coi năng lượng bị mất đi khi nguyên tố làm việc thuận nghịch như entanpi của phản ứng có dấu ngược lại : $-\Delta H$. Nhưng, năng lượng này không phù hợp với quá trình chuyển E thành công (hoặc nhiệt) ở mạch ngoài (tức là ΔG).

Nếu $\Delta H < \Delta G$, năng lượng do phản ứng giải phóng ra lớn hơn năng lượng bị biến đổi thành công ở mạch ngoài. Sự dư năng lượng $\Delta G - \Delta H$ trong quá trình đẳng nhiệt là phần nhiệt tỏa ra : nguyên tố bị đốt nóng lên.

Nếu $\Delta H > \Delta G$, năng lượng bị biến đổi thành công ở mạch ngoài sẽ lớn hơn năng lượng do phản ứng giải phóng ra. Sự hụt năng lượng trong quá trình đẳng nhiệt phải được bù lại bằng cách lấy nhiệt của nguyên tố làm nó bị lạnh đi. Để giữ cho nhiệt độ không đổi, cần đưa một lượng nhiệt ngoài vào nguyên tố. Như vậy, sinh nhiệt trong nguyên tố ganvani thuận nghịch bằng : $q = \Delta G - \Delta H$. Khi thu nhiệt $q < 0$. Biết rằng :

$$-\Delta H = -\Delta G + T\Delta S \text{ hay } q = \Delta G - \Delta H = T\Delta S \text{ nhưng } -\Delta S = \frac{d(\Delta G)}{dT}$$

nên : $$q = -T\left[\frac{d(\Delta G)}{dT}\right]_P = zFT\left[\frac{dE}{dT}\right]_P$$

Nếu thay SĐĐ E bằng thế điện cực φ, nghĩa là thay phản ứng hóa học chung của nguyên tố bằng phản ứng điện cực, phương trình này vẫn đúng.

Ta cũng có thể biện luận phương trình (15.13) như sau :

Nếu $E > 0$, phản ứng hóa học tự diễn biến. Nếu $\frac{dE}{dT} < 0$ thì $zFE < -\Delta H$ $(= \overline{Q}_P)$. Công điện của nguyên tố nhỏ hơn hiệu ứng nhiệt của phản ứng. Phản ứng hóa học xảy ra trong pin ganvani là phản ứng tỏa nhiệt ($\Delta H < 0$), vì khi phản ứng xảy ra, entropi sẽ giảm ($\Delta S < 0$) nên khi pin làm việc phải tỏa nhiệt. Do đó, trong những điều kiện cách nhiệt, hệ điện hóa bị nóng lên. Bởi vậy, khi pin ganvani làm

việc, do entanpi giảm nên pin thực hiện công điện zFE và giải phóng một lượng nhiệt $zFT\frac{dE}{dT}$.

Nếu $\frac{dE}{dT} = 0$, phản ứng hóa học vẫn là phản ứng tỏa nhiệt ($\Delta H < 0$), vì $\Delta S = 0$, công của pin được thực hiện do giảm entanpi không có kèm theo các hiệu ứng nhiệt.

Nếu $\frac{dE}{dT} > 0$, $zFE > -\Delta H$: công điện sẽ lớn hơn hiệu ứng nhiệt.

Phản ứng hóa học làm tăng entropi ($\Delta S > 0$). Do đó, khi pin ganvani làm việc, sẽ lấy nhiệt của môi trường xung quanh. Nếu hệ điện hóa bị cô lập, nó sẽ lạnh đi. Ở điều kiện $\frac{dE}{dT} > 0$ phản ứng hóa học trong pin có thể là phản ứng tỏa nhiệt, mà cũng có thể là phản ứng thu nhiệt. Nếu $\Delta H < 0$ công điện xảy ra trong pin là entanpi giảm và do số hạng entropi $T\frac{dE}{dT} > 0$. Nếu $\Delta H = 0$, công điện chỉ xảy ra do entropi trong hệ tăng. Nếu phản ứng thu nhiệt ($\Delta H > 0$), nhưng $T\frac{dE}{dT} > \frac{\Delta H}{zF}$ nên theo phương trình (15.13) cũng có thể nhận được một công từ pin ganvani. Trong những điều kiện này, pin thực hiện một công điện và entanpi của hệ tăng do entropi của hệ tăng. Ta có thể lấy một thí dụ để minh họa quá trình này.

Cho pin ganvani sau : $Ag, AgCl \mid HCl \mid Hg_2Cl_2, Hg \mid Ag$

Phản ứng hóa học xảy ra trong hệ :

$$1/2\ Hg_2Cl_2 + Ag \longrightarrow Hg + AgCl$$

SĐĐ của hệ này ở 25°C bằng E = 0,0456 Von, còn $\frac{dE}{dT} = 3{,}39.10^{-4}$ Von/độ. Sử dụng phương trình (15.13) tìm biến thiên entanpi :

$$\Delta H = (T\frac{dE}{dT} - E)zF = (298.3{,}39.10^{-4} - 0{,}0465)\ 9{,}65.10^{-4} = 5{,}3.10^{3}\ \text{jun/mol}.$$

$\Delta H > 0$ chứng tỏ rằng phản ứng trên là thu nhiệt. Dựa vào hệ số nhiệt độ của SĐĐ có thể tính được biến thiên entropi trong phản ứng hóa học :

$$\Delta S = zF\frac{dE}{dT} \qquad (15.14)$$

Biết E và $\frac{dE}{dT}$, có thể tính ΔH theo (15.13). Như vậy, từ những phép đo SĐĐ của pin ganvani ở một số nhiệt độ có thể tính được ΔG, ΔS, ΔH của phản ứng xảy ra trong pin. Những phép đo điện hóa có độ chính xác cao nên việc xác định những đại lượng nhiệt động bằng phương pháp này thường chính xác hơn việc xác định trực tiếp hằng số cân bằng hay xác định entanpi của phản ứng bằng phương pháp nhiệt lượng kế.

Thí dụ : SĐĐ của pin : $Cd \mid CdCl_2 . \frac{5}{2}H_2O$ (dung dịch bão hòa) $\mid AgCl \mid Ag$ ở 25°C là 0,67533 V, hệ số nhiệt độ là $-6{,}5.10^{-4}$ V/độ. Tính ΔG, ΔS, ΔH của phản ứng ở 25°C.

Bài giải. Phản ứng hóa học của pin :

$$Cd + 2AgCl = 2Ag + CdCl_2$$

$$\Delta G = - zFE = - (2) . (23060) . (0,67533) = - 31150 \text{ cal},$$

$$\Delta S = zF\frac{dE}{dT} = (2) . (23060 \text{ cal/V}) . (- 6,5.10^{-4} \text{ V/độ}) = - 30 \text{ cal/độ},$$

$$\Delta H = zF\,(T\frac{dE}{dT} - E) = 2.(23060 \text{ cal/V})\,[(298) . (- 6,5.10^{-4} - 0,67533)] = - 40.090 \text{ cal}.$$

5. Tính SĐĐ theo các dữ kiện nhiệt hóa học

Nhờ công thức A = - zFE, nếu tính được công A ta có thể tính được E. A có thể tính theo phương trình Gibbs - Helmholtz : A = - ΔH + TΔS nhưng - ΔH = Q_p là nhiệt lượng toả ra trong nhiệt lượng kế có thể đo được. ΔH cũng có thể tính được dựa vào định luật Hess. Entropi S tính theo nhiệt dung và nhiệt hình thành của các chất.

Thí dụ : Tính SĐĐ của pin sau đây ở 25°C :

$$- Na \mid Na^+, Cl^- \mid\mid H^+, Cl^- \mid H_2, Pt +$$

Cho hiệu ứng nhiệt của phản ứng chung là + 57.520 cal/mol, $S_{Cl^-} = 13,2$, $S_{Na^+} = 14,9$, $S_{H^+} = 1$; $S_{H_2} = 31,23$, $S_{Na} = 12,2$ (cal/độ).

Bài giải. Phản ứng chung của pin : $Na + H^+ = Na^+ + \frac{1}{2}H_2$

Biến thiên entropi trong pin :

$$\Delta S = (S_{Na^+} + \frac{1}{2}S_{H_2}) - (S_{Na} + S_{H^+}) = (14,9 + \frac{1}{2} . 31,23) - (12,2 + 1) = 17,3 \text{ cal/độ}.$$

Công cực đại do pin này sinh ra bằng : A = -H + TΔS = 57,298.17,3 = 62.824 cal.

SĐĐ của pin bằng :

$$E = -\frac{A}{zF} = -\frac{62824 . 4,185}{96500} = -2,72 \text{ V}$$

Nhưng, những dữ kiện động học không cho phép xác định S của các ion trong dung dịch. Thường hay xác định S dựa vào phương trình đo SĐĐ. Thí dụ : Ta có pin :

$$- M \mid M^+ (a = 1) \mid\mid H^+ (a = 1) \mid H_2(Pt) +.$$

Cho entropi ở trong dung dịch chuẩn bằng không. Đo SĐĐ của pin này ta tìm được công cực đại của quá trình :

$$A = (\varphi_{H_2} - \varphi_M)zF$$

Nếu $a_{H^+} = 1$, $\varphi_{H_2} = 0$, nên : $A = - \varphi_M . zF$. Biết công A, $- \Delta H = Q_p$ ta tính được biến thiên entropi trong pin.

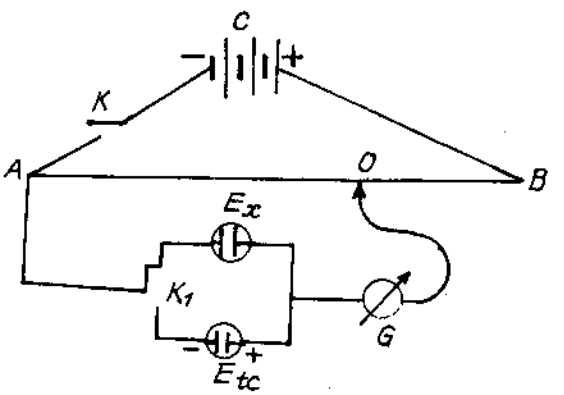
Khi pin làm việc, phản ứng hóa học chung của pin là : $M + 2H^+ \rightarrow M^{2+} + H_2$ và biến thiên entropi của quá trình bằng entropi của các chất tạo thành trừ entropi của các chất đầu tham gia phản ứng :

$$\Delta S = (S_{M^{2+}} + S_{H_2}) - (S_M + 2S_{H^+})$$

Theo điều kiện trên, $S_{H^+} = 0$, còn S_{H_2} và S_M biết được. Từ đó, ta có thể tính được $S_{M^{2+}}$.

6. Phương pháp đo sức điện động

Để đo SĐĐ của pin hoạt động thuận nghịch ta không thể dùng vôn kế thường vì khi pin hoạt động, trên mạch vẫn có dòng điện. Nếu pin có điện trở R, độ giảm thế hiệu là iR và SĐĐ của pin bị giảm mất lượng thế hiệu đó. Dòng điện làm nồng độ biến thiên, do đó, làm SĐĐ thay đổi. Hiện tượng này gọi là sự phân cực. Để tránh sự phân cực thường đo SĐĐ bằng phương pháp bổ chính Poggendorf. Ưu điểm của phương pháp này là ở chỗ : có thể xác định SĐĐ của pin khi mạch hở (dòng điện không chạy qua mạch). Điện thế kế là dụng cụ đo SĐĐ. Nó gồm một accu C nối với hai đầu của dây dẫn đồng nhất AB có điện trở cao. Pin E_x nối đầu âm tới điểm A là điểm nối với đầu âm của accu. Điện cực thứ hai (cực dương) của pin nối với con chạy D. Con chạy D chuyển dịch trên dây AB cho đến khi không có dòng điện qua điện kế G.



Hình 15.3. Sơ đồ đo SĐĐ bằng phương pháp bổ chính.

Sự sụt thế trên đoạn AD trong mạch có accu C được bổ chính bằng SĐĐ của pin E_x.

Sau đó, lật công tắc K_1 sang phía pin tiêu chuẩn Weston E_{tc} có thế biết chính xác. Để điện kế chỉ không, con chạy phải dịch sang vị trí mới D'. Sự sụt thế trên đoạn AD' bằng E_{tc}. Vì dây dẫn AB đồng nhất nên :

$$\frac{E_x}{E_{tc}} = \frac{AD}{AD'} \text{ hay } E_x = E_{tc}\frac{AD}{AD'}$$

Đo AD, AD' ta biết được E_x. Dây dẫn AB trong sơ đồ có thể là một đoạn dây điện trở thẳng làm từ hợp kim Pt - Ir hoặc từ hợp kim Ni. Đoạn dây này đặt dọc theo một thước đo mét. Vị trí con chạy thường được xác định chính xác đến 0,5 mm. Nếu SĐĐ của accu C bằng 2 V, chiều dài AB là 1m thì sai số khi tính SĐĐ là 1mV. Nếu đoạn dây AB càng dài, độ chính xác của phép đo càng tăng. Lúc đó, người ta cuộn đoạn dây vào ống nhựa cách điện. Do hình dạng của dây AB bây giờ là cong nên sơ đồ có ống dây này được gọi là cầu cong. Để tăng độ chính xác hơn nữa, người ta thay dây AB bằng hai điện trở chính xác. Vị trí tiếp xúc D nằm ở chỗ nối hai hộp điện trở.

§16. Các quy tắc viết thế điện cực, sức điện động và phản ứng điện cực xảy ra trong pin ganvani

Trong điện hóa, từ lâu đã tồn tại hai hệ thống dấu thế điện cực : *hệ thống dấu Châu Âu* và *hệ thống dấu nhiệt động học*. Phần lớn tài liệu điện hóa sử dụng hệ thống dấu Châu Âu, nhưng cũng nhiều tài liệu lại sử dụng hệ thống dấu nhiệt động học. Vì vậy, trong một thời gian dài, người ta rất lúng túng khi sử dụng phương trình Nernst để tính thế điện cực. Để thống nhất chung, năm 1953 hiệp hội quốc tế về hóa học thuần túy và hóa học thực nghiệm họp ở Stockholm đã quyết định lấy hệ thống dấu thế điện cực của Châu Âu làm hệ thống quốc tế. Nội dung của hệ thống này như sau :

1. Cách biểu diễn nguyên tố ganvani (hay còn gọi là pin ganvani) **trên một dòng chữ**

Trên cùng một dòng : a) thoạt tiên, đặt dấu – rồi viết điện cực âm ; b) dung dịch mà điện cực âm nhúng vào ; c) dung dịch mà điện cực dương nhúng vào ; d) điện cực dương và kết thúc là dấu +.

Giữa điện cực và dung dịch được ngăn cách bằng một nét thẳng đứng. Giữa hai dung dịch tiếp xúc nhau được biểu diễn bằng hai nét thẳng đứng, nếu giữa hai dung dịch này không có thế khuếch tán hoặc bằng một đường chấm chấm thẳng đứng, nếu giữa hai dung dịch này xuất hiện thế khuếch tán.

Thí dụ : Nếu ta biểu diễn nguyên tố ganvani (pin ganvani) như sau :

$$- Zn|ZnSO_4||HCl|H_2\ (Pt) +$$

có nghĩa là Zn là cực âm của nguyên tố và ngâm vào dung dịch $ZnSO_4$; điện cực hiđro là điện cực dương và ngâm vào dung dịch HCl. Giữa hai dung dịch $ZnSO_4$ và HCl tiếp xúc với nhau như thế nào đó để không xuất hiện thế khuếch tán (vì được biểu diễn bằng hai nét thẳng đứng ||). Đồng thời, sơ đồ trên cũng có thể viết : $- Zn\ |Zn^{2+}||H^+\ |\ H_2\ (Pt) +$

Viết thế này có nghĩa là thế điện cực bên trái phụ thuộc vào nồng độ Zn^{2+}, thế điện cực bên phải phụ thuộc vào nồng độ H^+.

2. Sức điện động tiêu chuẩn của nguyên tố (pin) bằng thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực bên phải trừ thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực bên trái.

Thế điện cực là SĐĐ của một hệ gồm điện cực nghiên cứu và điện cực hiđro tiêu chuẩn. Thế điện cực được coi là dương nếu điện cực này là cực dương (catốt) của nguyên tố ganvani có điện cực hiđro tiêu chuẩn, còn điện cực hiđro tiêu chuẩn là cực âm (anốt) của nguyên tố. Về mặt nhiệt động học, thế điện cực được coi là dương, nếu quá trình điện hóa tự diễn biến ở trên điện cực. Lúc này, $\Delta\mu < 0$, do đó $E = -\Delta\mu / 2F$ sẽ dương. Nói chính xác hơn, thế điện cực được coi là dương nếu nó thỏa mãn hai điều kiện sau đây : a) trên điện cực xảy ra quá trình biến đổi dạng oxi hóa thành dạng khử ; b) chiều hướng này là chiều hướng tự diễn biến đưa đến giảm thế nhiệt động của hệ, nghĩa là $\Delta\mu < 0$. Ngược lại, thế điện cực được coi là âm, nếu : a) nó là cực âm trong nguyên tố ganvani, còn điện cực hiđro là cực dương ; b) trên điện cực xảy ra quá trình biến đổi dạng khử thành dạng oxi hóa ; c) chiều hướng không tự diễn biến ; $\Delta\mu > 0$. Còn SĐĐ của hệ được coi là dương, nếu chiều dòng điện ở mạch ngoài đi từ điện cực bên phải sang điện cực bên trái, nghĩa là các electron chuyển từ điện cực bên trái sang điện cực bên phải. Ngược lại, SĐĐ sẽ được coi là âm.

3. Thế của bán nguyên tố (thế điện cực) có dấu phù hợp với quy ước quốc tế nếu ta viết các chất nằm trong dung dịch ở bên trái nét thẳng đứng, còn vật liệu làm điện cực ở bên phải.

Thí dụ : $Zn^{2+}\ |Zn$; $Cu^{2+}|Cu$; $Fe^{2+}, Fe^{3+}\ |Pt$; $Cl^-|Cl_2\ .\ Pt$; $H^+\ |\ Cu$ +

Điện cực trái (cực âm) : $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$ (oxi hóa)

Điện cực phải (cực dương) : $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$ (khử)

Phản ứng chung : $Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}$

Khi đo SĐĐ của pin mà hoạt độ các ion trong dung dịch bằng đơn vị, điện cực có thế tiêu chuẩn dương hơn được nối với đầu dương của điện thế kế.

§17. Nhiệt động học của các thế điện cực cân bằng

1. Các điện cực thuận nghịch

Để hiểu rõ điện cực thuận nghịch, ta cần phân biệt quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch.

Quá trình thuận nghịch là quá trình xảy ra ở giai đoạn cân bằng (hoặc gần cân bằng). Ta chỉ cần thay đổi một đại lượng vô cùng nhỏ các biến số của quá trình cũng đủ làm thay đổi chiều của quá trình. Pin Danien ở trên là thuận nghịch vì ta chỉ cần dùng dòng điện ngoài có SĐĐ E lớn hơn SĐĐ của pin này một lượng nhỏ ΔE là đủ làm cho pin làm việc theo chiều ngược lại. Quá trình không thuận nghịch là quá trình xảy ra ở giai đoạn cách giai đoạn cân bằng rất xa. Muốn đổi chiều của quá trình phải dùng một công rất lớn. Những điện cực tạo thành pin ganvani thuận nghịch phải là những điện cực thuận nghịch. Trong điện hóa người ta thường phân làm ba loại điện cực thuận nghịch.

Những điện cực thuận nghịch loại một là những kim loại ngâm vào dung dịch chứa những ion của chúng ; thí dụ, ngâm Ag vào dung dịch $AgNO_3$. Điện cực hiđrô ngâm vào dung dịch axit, điện cực halogen trong dung dịch halogenua cũng là những điện cực loại một. Trong những điện cực nêu trên đều có cân bằng giữa vật gây ra SĐĐ (như kim loại, hiđrô, halogen...) và các ion của chúng. Từ đó, ta có định nghĩa chung cho loại điện cực này như sau : Điện cực loại một là điện cực thuận nghịch với vật gây ra SĐĐ.

Nếu gọi vật gây ra SĐĐ là M, có thể biểu diễn phản ứng của điện cực loại một như sau :

$$M \rightleftharpoons M^{2+} + ze$$

đồng thời, chiều của phản ứng phụ thuộc vào chiều dòng điện ngoài. Nếu vật gây ra SĐĐ là halogen A thì : $A + e \rightleftharpoons A^-$

Thế của điện cực loại một phụ thuộc vào nồng độ ion tương ứng của vật gây ra SĐĐ trong dung dịch. Trừ halogen, tất cả các điện cực khác của điện cực loại một là kim loại, nên ta cũng có thể phát biểu đơn giản như sau : điện cực loại một là điện cực thuận nghịch với cation. Điện cực loại I có thể viết như sau M| MA (dung dịch) || điện cực so sánh.

$$Ag|AgNO_3 \text{ (dung dịch) } || \text{ điện cực so sánh.}$$

Các điện cực loại hai phần lớn do ba phần sau đây tạo thành : 1) kim loại ; 2) hợp chất khó tan của kim loại ; 3) dung dịch muối dễ tan có anion chung với anion kim loại dùng làm điện cực.

Thí dụ : điện cực bạc clorua. Phần thứ nhất của điện cực này là Ag, phần thứ hai là muối bạc clorua rắn, khó tan. Muối này được phủ lên Ag. Phần thứ ba là dung dịch KCl (có anion Cl^- chung với AgCl). Điện cực loại II có sơ đồ sau :

$$M \,|MX\,|M'X \text{ (lỏng) } || \text{ điện cực so sánh}$$

$$Ag\,|AgCl|\ KCl \text{ (lỏng) } || \text{ điện cực so sánh.}$$

Phản ứng điện cực xảy ra như sau : Muối AgCl rắn khó tan có cân bằng trong dung dịch : $AgCl_r \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ (a). Khi điện cực hoạt động trong nguyên tố ganvani, ion Ag^+ của $AgCl_{rắn}$ nhận electron của Ag chuyển tới để thành kim loại Ag : $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$ (b). Cộng cả hai phản ứng (a), (b) ta được phản ứng chung của quá trình : $AgCl_{rắn} + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ (c). Phản ứng chung này tương đương với phản ứng :

$\frac{1}{2}Cl_2 + e \rightleftharpoons Cl^-$ của điện cực loại I, chỉ khác nhau ở nguồn cung cấp anion. Trong điện cực loại I, nguồn cung cấp anion halogenua (Cl^-, Br^-...) chính là khí halogen hấp phụ trên điện cực kim loại trơ ; còn trong điện cực loại II, nguồn đó lại là muối halogenua khó tan của điện cực kim loại (trong trường hợp này zAgCl). Trong điện cực loại II, ta thấy có cân bằng giữa anion của muối rắn với anion đó trong dung dịch :

$$\text{anion X}_{\text{(trong muối rắn)}} \rightleftharpoons \text{anion X}^-_{\text{(trong dung dịch)}}$$

Thí dụ :

$$Cl^-_{\text{(trong AgCl rắn)}} \rightleftharpoons Cl^-_{\text{(trong dung dịch KCl)}}$$

Vì thế, người ta còn định nghĩa đơn giản hơn : Điện cực loại II là điện cực thuận nghịch với anion. Thế điện cực phụ thuộc vào nồng độ anion. Điện cực loại II có ý nghĩa rất lớn trong điện hóa, vì nó là một loại điện cực dễ chế tạo, lại thuận nghịch với anion (thí dụ halogenua, sunfat, oxalat...) và khó bị phân cực.

Điện cực loại III là loại điện cực hiếm gặp hơn. Điện cực loại III do bốn phần sau đây tạo thành : 1) kim loại M ; 2) muối rất khó tan của kim loại này MA ; 3) muối hòa tan dễ hơn của một kim loại thứ hai M' có anion A của muối trên : M'A ; 4) dung dịch muối của kim loại thứ hai M' có anion A' khác : M'A'.

Thí dụ : ta có điện cực Pb (kim loại M). Phủ lên Pb một muối rất khó tan của Pb là PbC_2O_4 (muối MA) ; lại phủ lên lớp muối này một lớp muối dày hơn có anion oxalat $C_2O_4^{--}$ nhưng cation khác CaC_2O_4 (M'A). Đem điện cực này ngâm vào dung dịch muối $CaCl_2$ (M'A') :

$$Pb \mid PbC_2O_4 \text{ (rắn)} \mid CaC_2O_4 \text{ (rắn)} \mid \text{dung dịch } CaCl_2$$
$$M \mid MA \text{ (rắn)} \mid M'A \text{ (rắn)} \mid M'A' \text{ (dung dịch)}$$

Trong trường hợp này, chỉ tạo thành ion Pb^{2+}. Các ion Pb^{2+} kết hợp với anion oxalat để tạo thành muối chì oxalat khó tan :

$$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e \qquad \text{(A)}$$

$$Pb^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons PbC_2O_4 \text{ (rắn)} \qquad \text{(B)}$$

Canxi oxalat chuyển một phần vào dung dịch : $CaC_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$(C). Phản ứng hóa học chung của cả ba phản ứng (A), (B), (C) trên (cộng vế với vế cả ba phản ứng) :

$$Pb_r + CaC_2O_{4r} \rightleftharpoons PbC_2O_4 + Ca^{2+} + 2e$$

Bởi vậy, toàn bộ hệ được coi như một điện cực thuận nghịch với cation Ca^{2+}. Điều này rất lí thú, vì khó làm điện cực Ca thuận nghịch từ kim loại Ca. Ngoài ra, còn hai dạng điện cực khác nữa : điện cực oxi hóa - khử và điện cực hỗn hống.

Điện cực oxi hóa - khử là điện cực kim loại bền vững về mặt hóa học như Pt, Au... ngâm vào dung dịch chứa hệ oxi hóa - khử chẳng hạn Fe^{3+} / Fe^{2+}, Sn^{4+} / Sn^{2+}... Ở đây, kim loại (Pt, Au...) chỉ đóng vai trò dây dẫn. Trên điện cực oxi hóa - khử, phụ thuộc vào chiều dòng điện, có thể xảy ra hoặc là hiện tượng oxi hóa dạng khử, hoặc là hiện tượng khử dạng ôxi hóa, thí dụ :

$$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e$$
dạng khử $\rightleftharpoons$ dạng oxi hóa
(chất khử) (chất oxi hóa)

Điện cực hỗn hống là điện cực kim loại hòa tan vào thủy ngân. Thí dụ : điện cực hỗn hống kali trong dung dịch KCl : K (Hg) | KCl (lỏng) | điện cực so sánh.

2. Phân biệt các thế điện cực

a) Thế điện cực loại I. Như trên đã nói, điện cực loại I là điện cực thuận nghịch với vật gây ra SĐĐ, nhưng vì đa số vật gây ra SĐĐ là kim loại nên có thể nói, điện cực loại I là điện cực thuận nghịch với cation và được biểu diễn như sau : M^{z+}/M. Phản ứng điện cực được viết như sau :

$$M^{z+} + ze = M$$

Biến thiên hóa thế của phản ứng điện cực : $\Delta\mu = \mu_{M^{z+}} - z\mu_e + \mu_M$

trong đó $\mu_{M^{z+}}$ là hóa thế của ion kim loại ở trong dung dịch :

$$\mu_{M^{z+}} = \mu^{o}_{M^{z+}} + RT\ln a_{M^{z+}}$$

còn μ_e là hóa thế của electron trong kim loại ; μ_M là hóa thế của kim loại. Như trên đã nói (mục §16) μ_e = const và μ_M = const.

Mặt khác, ta biết $\Delta G = -\mu^{o}_{M^{z+}} + RT\ln a_{M^{z+}/M} = \Delta\mu$

suy ra : $$\varphi_{M^{z+}/M} = -\frac{\Delta\mu}{zF} = \frac{\mu^{o}_{M^{z+}} + RT\ln a_{M^{z+}} + z\mu_e - \mu_M}{zF} = \frac{\mu^{o}_{M^{z+}} + z\mu_e - \mu_M}{zF} + \frac{RT}{zF}\ln a_{M^{z+}}$$

$$\varphi^{o}_{M^{z+}/M}$$

Từ đó rút ra : $$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi^{o}_{M^{z+}/M} + \frac{RT}{zF}\ln a_{M^{z+}} \qquad (17.1)$$

Từ biểu thức (17.1) ta thấy : thế điện cực loại I phụ thuộc vào hoạt độ của cation. Ở T = 15°C phương trình (17.1) có thể viết :

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi^{o}_{M^{z+}/M} + \frac{0{,}059}{z}\log a_{M^{z+}} \qquad (17.2)$$

Thế điện cực tiêu chuẩn $\varphi_{M^{2+}/M}$ chỉ phụ thuộc vào bản chất kim loại và là một đặc trưng cơ bản của kim loại.

Bảng 17.1. **Thế điện cực tiêu chuẩn của một vài kim loại trong các dung dịch nước ở 25°C.**

Phản ứng điện cực	φ^o, V	Phản ứng điện cực	φ^o, V
$Li^+ + e = Li$	−3,045	$Cr^{3+} + 3e = Cr$	−0.740
$K^+ + e = K$	−2,925	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	−0,440
$Ba^{2+} + 2e = Ba$	−2,900	$Mn^{3+} + 3e = Mn$	−0.283
$Ca^{2+} + 2e = Ca$	−2,870	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	−0.250
$Na^+ + e = Na$	−2.714	$Sn^{2+} + 2e = Sn$	−0.126
$Mg^{2+} + 2e = Mg$	−2.370	$Fe^{3+} + 3e = Fe$	−0.036
$U^{3+} + 3e = U$	−1,800	$2H^+ + 2e = H_2$	0.000
$Al^{3+} + 3e = Al$	−1,660	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	+0.337
$Ti^{2+} + 2e = Ti$	−1,630	$Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$	+0,789
$Zr^{4+} + 4e = Zr$	−1,530	$Ag^+ + e = Ag$	+0,799
$Mn^{2+} + 2e = Mn$	−1,180	$Hg^{2+} + 2e = Hg$	+0.854
$Nb^{3+} + 3e = Nb$	−1,100	$Pt^{2+} + 2e = Pt$	+1,190
$Cr^{2+} + 2e = Cr$	−0,913	$Au^{3+} + 3e = Au$	+1,500
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	−0,762		

Đối với điện cực halogen và phi kim, ta có : $X + ze \rightleftharpoons X^{-z}$

hoặc : $M + ze \rightleftharpoons M^{z-}$

Thí dụ : $\frac{1}{2}Cl_2 + e \rightleftharpoons Cl^-$

$Se + 2e \rightleftharpoons Se^{2-}$

Hóa thế của phản ứng điện cực này :

$$\Delta\mu = -\mu_X - z\mu_e + M_{X^{z-}}$$

$$-zF\varphi_{X/X^{z-}} = \Delta\mu \text{ hay}$$

$$\varphi_{X/X^{z-}} = -\frac{\Delta\mu}{zF} = \frac{\mu_X^o - z\mu_e - \mu_{X^{z-}}^o}{zF} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_X}{a_{X^{z-}}}$$

Nếu a_x = const thì :

$$\varphi_{X/X^{z-}} = \varphi^o_{X/X^{z-}} - \frac{RT}{zF}\ln a_{X^{z-}} \qquad (17.3)$$

Từ phương trình (17.3) ta thấy thế điện cực vẫn phụ thuộc vào nồng độ ion quyết định thế (trong trường hợp này là anion X^{z-}) và thế điện cực tiêu chuẩn.

Bảng 17.2. **Thế điện cực tiêu chuẩn của một số điện cực loại I có ion quyết định thế là anion.**

Điện cực	Phản ứng điện cực	φ^o, V	Điện cực	Phản ứng điện cực	φ^o, V
N_3^-/N_2 , Pt	$\frac{3}{2}N_2 + e = N_3^-$	−3,2	OH^-/O_2 , Pt	$H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e = 2OH^-$	+0,401
WO_4^{2-}/W	$WO_4^{2-} + 4H_2O + 6e = W + 8OH^-$	−1.05	I^-/I_2 , Pt	$I_2 + 2e = 2I^-$	+0,5355
Se^{2-}/Se	$Se + 2e = Se^{2-}$	−0.77	Br^-/Br_2 , Pt	$Br_2 + 2e = 2Br^-$	+1,0652
SbO_2^-/Sb	$SbO_2^- + 2H_2O + 3e = Sb + 4OH^-$	−0.67	Cl^-/Cl_2 , Pt	$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	+1,3595
S^{2-}/S	$S + 2e = S^{2-}$	−0,51	H^-/H_2 , Pt	$H_2 + 2e = 2H^-$	+2,2
$Pt/Fe(CN)_6^{4-}$ $Fe(CN)_6^{3-}$	$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$	+0,36	F^-/F_2 , Pt	$F_2 + 2e = 2F^-$	+2,87

Nhờ bảng thế điện cực tiêu chuẩn ta có thể dễ dàng thành lập phản ứng hóa học, giải quyết được vấn đề chiều phản ứng hóa học.

b) Thế tiêu chuẩn của điện cực loại II. Như trên đã định nghĩa, điện cực loại II là điện cực thuận nghịch với anion, nhưng nguồn cung cấp anion là muối khó tan có chứa anion quyết định thế : $MX + ze = M + X^-$ thực ra là do $M^{z+} + ze = M$, còn X^- chỉ tan vào dung dịch. Vì vậy, điện cực loại II có thể biểu diễn như sau : $X^{z-} \mid MX \mid M$

$$Cl^- \mid AgCl \mid Ag$$

Kim loại M (thí dụ Ag) đóng vai trò dây dẫn có trao đổi điện tử. Tương tự trên, thế điện cực loại II bằng :

$$\varphi_{X^-/XM} = \varphi^o_{X^-/MX} - \frac{RT}{zF}\ln a_{X^-} \qquad (17.4)$$

Bởi vậy, thế của điện cực loại II được xác định bằng hoạt độ của anion. Người ta thường dùng điện cực loại hai làm điện cực so sánh, nhất là điện cực calomen, thủy ngân sunfat, bạc clorua, thủy ngân oxít và điện cực antimon.

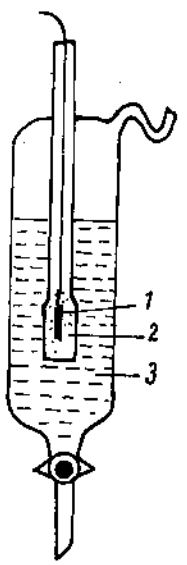
Điện cực bạc clorua. Có nhiều cách chế tạo :

1) Mạ bạc từ dung dịch phức bạc xianua lên một lá bạc nhỏ. Sau đó đem phân cực anốt trong dung dịch KCl để biến bạc từng phần thành AgCl.

2) Đắp bột bạc oxít lên lá Pt nhỏ. Đem đốt nóng đến 400°C để khử bạc oxit thành bạc. Sau đó, đem phân cực anốt trong dung dịch KCl 0,1 N (hoặc HCl 0,1 N) ở thế 2 Von trong 15 phút để biến bạc thành AgCl.

3) Đắp hỗn hợp bột gồm bạc clorat, bạc oxit và nước lên Pt nhỏ. Đem đun nóng như cách 2 ta được hỗn hợp bạc và bạc clorua.

Chế tạo các điện cực bạc iodua, bạc bromua cũng tương tự như vậy.



Hình 17.1. Điện cực bạc clorua : 1) dây bạc hoặc Pt mạ bạc ; 2) lớp AgCl rắn ; 3) dung dịch KCl.

Đem ngâm điện cực AgCl vừa điều chế vào dung dịch KCl bão hòa (hoặc 1 M, 0,1 M). Người ta thường dùng điện cực AgCl để đo thế tiêu chuẩn vì tránh được thế khuếch tán, người ta cũng dùng nó để xác định độ hòa tan của AgCl và nồng độ Ag^+. Phản ứng điện cực AgCl bằng : $AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$

Theo (17.4), thế điện cực tiêu chuẩn φ_o của nó bằng 0,2225V.

Thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực AgBr bằng + 0,0774 Von, của AgI bằng -0,1522 Von.

Điện cực calomen. Điện cực calomen là điện cực thủy ngân có phủ bột calomen Hg_2Cl_2 ngâm trong dung dịch KCl . Trong điện cực calomen, muối KCl là chất làm tăng độ dẫn điện của dung dịch, làm cho nồng độ Cl^- và cation Hg_2^{2+} ổn định. Nồng độ KCl phải biết chính xác. Thường sử dụng ba nồng độ dung dịch KCl : 0,1 N ; 1N và bão hòa. Nồng độ KCl càng cao thì nồng độ Hg_2^{2+} càng thấp và thế điện cực calomen càng nhỏ. Điều đó có thể giải thích được nhờ phương trình thế điện cực của nó. Phản ứng điện cực calomen :

$$\frac{1}{2}Hg_2Cl_2 + e \rightleftharpoons Hg + Cl^-$$

Theo (17.4) thế điện cực của calomen bằng :

$$\varphi = \varphi_o - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

a_{Cl^-} tăng, thế điện cực calomen giảm. Ở 25°C, trong dung dịch KCl 0,1 N, thế điện cực calomen bằng 0,3365 V, trong dung dịch KCl - 1 N, thế điện cực calomen bằng 0,2438 V. Người ta thường dùng điện cực calomen để nghiên cứu điện hóa. Trong các phép đo chính xác, thí dụ pH dung dịch, người ta dùng điện cực calomen trong dung dịch KCl 0,1 N, vì trong dung dịch này, điện cực có hệ số nhiệt độ thấp nhất. Ngoài ra, người ta cũng hay dùng điện cực calomen trong dung dịch KCl bão hòa vì những lí do sau đây : 1) chế tạo điện cực trong dung dịch này dễ dàng ; 2) nếu sử dụng cầu

muối chứa KCl bão hòa có thể ngăn được hiện tượng tạo mạch nồng độ. Thế điện cực calomen phụ thuộc vào nhiệt độ. Trong dung dịch KCl 0,1N ta có :

$$\varphi = 0{,}338 - 0{,}00007\ (t - 25)$$

Trong dung dịch KCl 0,1N : $\varphi = 0{,}2800 - 0{,}00024\ (t - 25)$

Trong dung dịch bão hòa : $\varphi = 0{,}2415 - 0{,}00076\ (t - 25)$

Điện cực thủy ngân (I) sunfat. Để đo pH trong dung dịch sunfat, thường không dùng điện cực calomen Hg_2Cl_2 mà thường dùng điện cực thủy ngân (I) sunfat. Điện cực thủy ngân (I) sunfat là điện cực tương tự điện cực calomen, chỉ khác nhau là lớp calomen được thay bằng lớp thủy ngân (I) sunfat, muối KCl được thay bằng muối sunfat (hoặc axit sunfuric) :

$$Pt|\,Hg|\,Hg_2SO_4,\ H_2SO_4\ (C = ...)||$$

Phản ứng điện cực Hg_2SO_4 như sau : $Hg_2SO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-}$

Ở đây, z = 2 nên phương trình (17.4) có thể viết :

$$\varphi = \varphi_o - \frac{RT}{2F} \ln a_{SO_4^{2-}}$$

Thế tiêu chuẩn của điện cực này là 0,6141 V.

Điện cực antimon. Điện cực này dùng để đo pH của dung dịch. Chế tạo điện cực antimon như sau : Phủ lên antimon một lớp antimon oxit Sb_2O_3, hoặc antimon hiđroxit $Sb(OH)_3$. Lớp antimon oxit này dễ tạo thành trên mặt kim loại Sb, thậm chí để Sb ngoài không khí cũng đã có một màng Sb_2O_3 tạo thành trên bề mặt. Nhưng để cho lớp Sb_2O_3 tốt hơn, có thể hơi nung nóng nhẹ. Điện cực antimon có thể biểu diễn theo sơ đồ sau :

$$Sb|\ Sb_2O_3,\ H^+||... \text{ hoặc } Sb\ |\ Sb(OH)_3,\ H^+||...$$

Phản ứng điện cực của nó như sau :

$$2Sb + 3H_2O \rightleftharpoons Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e \qquad (a)$$

trong đó z = 6 ; hoặc : $Sb + 3H_2O \rightleftharpoons Sb(OH)_3 + 3H^+ + 3e$

trong đó z = 3. Thế điện cực của nó bằng (tính theo (a)) :

$$\varphi = \varphi_o + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{Sb_2O_3} \cdot a_{H^+}^6}{a_{Sb}^2 \cdot a_{H_2O}^3}$$

Khi $a_{Sb_2O_3} = a_{Sb} = a_{H_2O} = 1$, phương trình trên thành :

$$\varphi = \varphi_o + \frac{RT}{6F} \ln a_{H^+}^6 = \varphi_o + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

Tính theo phương trình (b) ta cũng được cùng một kết quả :

$$\varphi = \varphi_o + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = \varphi_o - 2{,}3 \cdot \frac{RT}{F} pH \qquad (17.5)$$

Các thế của các điện cực antimon khác nhau thường cho các giá trị không trùng nhau. Vì vậy, trước khi sử dụng một điện cực antimon nào đó để đo pH ta phải đo thế của điện cực antimon này trước so với một điện cực so sánh. Thế điện cực Sb_2O_3 chỉ đúng trong khoảng pH từ 2 đến 9. Ở các dung dịch axit hơn hoặc kiềm hơn, Sb_2O_3 bị hòa tan. Do cách chế tạo dễ dàng và điện cực lại ít bị nhiễm độc, điện cực Sb_2O_3

hay được dùng để đo pH. Nhưng nếu muốn có những giá trị pH thật chính xác thì không nên dùng.

c) *Thế tiêu chuẩn của điện cực loại III.* Điện cực loại III là điện cực ba lớp :

M | MA | M'A | M'A'

Pb| PbC_2O_4 (rắn)| CaC_2O_4 (rắn)| $CaCl_2$

Phản ứng hóa học chung của điện cực như sau :

$$Pb_{rắn} + CaC_2O_{4(rắn)} = PbC_2O_{4rắn} + Ca^{2+} + 2e$$

Biến thiên hóa thế của phản ứng này bằng :

$$\Delta\mu = \mu_{PbC_2O_{4(rắn)}} + \mu_{Ca^{2+}} + 2\mu_e - \mu_{Pb(rắn)} - \mu_{CaC_2O_4}$$

vì $\mu_{PbC_2O_4(rắn)}$, μ_e , μ_{Pb} , $\mu_{CaC_2O_4(rắn)}$ không đổi và $\mu_{Ca^{2+}} = \mu^o_{Ca^{2+}} + RTlna_{Ca^{2+}}$ nên biểu thức trên có thể viết :

$\Delta\mu = \Delta\mu_o + RTlna_{Ca^{2+}}$ với $\Delta\mu_o = \mu_{PbC_2O_4(rắn)} + \mu^o_{Ca^{2+}} + 2\mu_e - \mu_{Pb} - \mu_{CaC_2O_4(rắn)}$

Biến thiên hóa thế này bằng công điện. Ta có : $-zF\varphi = \Delta\mu_o + RTlna_{Ca^{2+}}$

Ở đây, z = 2, suy ra

$$\varphi = -\frac{\Delta\mu_o}{2F} - \frac{RT}{2F} lna_{Ca^{2+}} = \varphi_o - \frac{RT}{2F} lna_{Ca^{2+}} \qquad (17.6)$$

Từ biểu thức này, ta thấy điện cực loại ba thuận nghịch với cation. Người ta dùng điện cực loại ba để đo thế của các kim loại hoạt động mạnh như Na, K, Ca v.v.

d) Thế của điện cực oxi hóa – khử. Điện cực oxi hóa – khử là loại điện cực cấu tạo từ dung dịch chứa hệ oxi hóa – khử. Điện cực kim loại quý, trơ về mặt hóa học ngâm vào dung dịch này đóng vai trò dây dẫn. Giả dụ trong dung dịch có chất oxi hóa Ox và chất khử Red. Phản ứng điện cực oxi hóa – khử xảy ra như sau : Ox + ze = Red

Thế điện cực của hệ này tính tương tự như trên :

$$\varphi = \varphi_o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \qquad (17.7)$$

Trong trường hợp tổng quát, phản ứng điện cực có thể viết :

aA + bB + ... + ze = xX + yY + ... (a)

Thế điện cực của hệ oxi hóa – khử này có thể biểu diễn bằng phương trình :

$$\varphi = \varphi_o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} = \varphi_o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_X^x \cdot a_Y^y} \qquad (17.8)$$

Nếu cho hệ số tỉ lượng của dạng oxi hóa có giá trị dương, của dạng khử có giá trị âm, phản ứng (a) ở trên có thể viết lại thành :

$\gamma_a A + \gamma_b B + ... + ze = (-\gamma_x)X + (-\gamma_y)Y + ...$

Các hệ số tỉ lượng có thể viết chung là γ_i, phương trình (17.8) có thể viết thành :

$$\varphi = \varphi_o + \frac{RT}{zF} \sum \gamma_i \ln a_i \qquad (17.9)$$

Với γ có giá trị dương nếu là γ của chất oxi hóa và γ có giá trị âm nếu là hệ số tỉ lượng của chất khử.

Thí dụ 1. Viết biểu thức thế điện cực Fe^{2+}/Fe^{3+}

Phản ứng điện cực : $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$. Ở đây $\gamma_{Fe^{3+}} = -1$, $\gamma_{Fe^{3+}} = 1$

Theo (17.9) thế điện cực bằng :

$$\varphi = \varphi_o + \frac{RT}{F}[\gamma_{Fe^{3+}} \cdot \ln a_{Fe^{3+}} + \gamma_{Fe^{2+}} + \ln a_{Fe^{2+}}]$$

$$= \varphi_o + \frac{RT}{F}[(+1)\ln a_{Fe^{+}} + (-1)\ln a_{Fe^{2+}}] = \varphi_o + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

Thí dụ 2. Viết biểu thức thế điện cực của hệ oxi hóa - khử MnO_4^-/Mn^{2+}

Phản ứng điện cực : $MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$

trong đó $\gamma_{Mn^{2+}} = -1$, $\gamma_{MnO_4^-} = +1$, $\gamma_{H_2O} = -4$, $\gamma_{H^+} = +8$, $z = 5$.

Thế điện cực tính theo (17.9) bằng :

$$\varphi = \varphi_o + \frac{RT}{5F}[\gamma_{MnO_4^-} \cdot \ln a_{MnO_4^-} + \gamma_{H^+} \cdot \ln a_{H^+} + \gamma_{Mn^{2+}} \cdot \ln a_{Mn^{2+}} + \gamma_{H_2O} \cdot \ln a_{H_2O}]$$

$$= \varphi_o + \frac{RT}{5F}[(+1)\ln a_{MnO_4^-} + (+8)\ln a_{H^+} + (-1)\ln a_{Mn^{2+}} + (-4)\ln a_{H_2O}]$$

$$= \varphi_o + \frac{RT}{5F}\left[\ln a_{MnO_4^-} + 8\ln a_{H^+} - \ln a_{Mn^{2+}} - 4\ln a_{H_2O}\right] = \varphi_o + \frac{RT}{5F}\ln\frac{a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}} \cdot a_{H_2O}^4}$$

Nhưng điện cực hiđro tiêu chuẩn có $a_{H^+} = 1$, hoạt độ của nước $a_{H_2O} = 1$, phương trình trên sẽ thành :

$$\varphi = \varphi_o + \frac{RT}{5F}\ln\frac{a_{MnO_4^-}}{a_{Mn^{2+}}}$$

Biết thế điện cực tiêu chuẩn của hệ ôxi hóa - khử ta có thể dễ dàng thiết lập cân bằng phản ứng oxi hóa khử và chiều của phản ứng này.

Thí dụ 3. Xác định chiều của phản ứng nếu ta dùng natri bismutat để phát hiện ion Mn^{2+} trong hóa phân tích, Cation Mn^{2+} khi phản ứng với BiO_3^- dễ bị oxi hóa thành MnO_4^- làm cho dung dịch có màu tím. Từ bảng thế điện cực ta có :

$$BiO_3^- + 2e + 6H^+ = Bi^{3+} + 3H_2O \text{ có } \varphi_1^o = 1{,}759 \text{ V}$$

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O \text{ có } \varphi_2^o = 1{,}507 \text{ V}$$

Phản ứng tổng cộng khi cho BiO_3^- tác dụng với Mn^{2+} bằng :

$$5BiO_3^- + 2Mn^{2+} + 14H^+ = 5Bi^{3+} + 2MnO_4^- + 7H_2O$$

Vì $\varphi_1^o - \varphi_2^o = 0{,}252$ V nên phản ứng phải chuyển từ trái sang phải, nếu hoạt độ của các cấu tử bằng đơn vị. Nhưng $\varphi_1 = \varphi_2$, nghĩa là :

$$1{,}759 + \frac{RT}{10F}\ln\left(\frac{a_{BiO_3^-}^5 \cdot a_{H^+}^{30}}{a_{Bi^{3+}}^5}\right) = 1{,}507 + \frac{RT}{10F}\ln\left(\frac{a_{MnO_4^-}^2 \cdot a_{H^+}^{16}}{a_{Mn^{2+}}^2}\right)$$

suy ra : $$\log\left(\frac{a^2_{MnO_4^-}\cdot a_{Bi^{3+}}}{a^{2+}_{Mn^{2+}}\cdot a^5_{BiO_3^-}\cdot a^{14}_{H^+}}\right) = \log K = \frac{0{,}252\,.\,10}{0{,}059} \approx 42{,}6$$

Từ đó chứng tỏ rằng $\varphi_1 = \varphi_2$, hằng số cân bằng của phản ứng rất lớn, phản ứng hoàn toàn lệch sang phải.

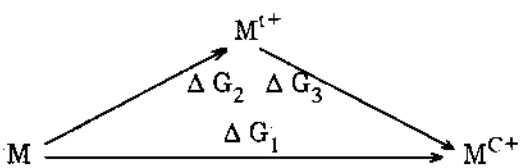
Thế của các điện cực oxi hóa khử có mối liên hệ chặt chẽ với thế của các điện cực loại I tương ứng. Nếu kim loại M có hai loại ion ở trong dung dịch -loại ion có hóa trị cao M^{c+} và loại ion có hóa trị thấp M^{t+} - thì ta có hai điện cực loại I :

$$M^{c+}|\ M \text{ có } \varphi^o_{M^{c+}/M}$$

$$M^{t+}\ |\ M \text{ có } \varphi^o_{M^{t+}/M}$$

và một điện cực oxi hóa khử : $M|\ M^{t+}, M^{c+}$ có thế tiêu chuẩn $\varphi^o_{M^{t+}/M^{c+}}$.

Ta có thể nhận được ion hóa trị cao M^{c+} trực tiếp từ kim loại M hoặc qua giai đoạn trung gian tạo thành ion hóa trị thấp M^{t+}. Quá trình hòa tan đẳng nhiệt này có thể biểu diễn theo sơ đồ :



Công hòa tan M thành M^{c+} bằng : $\Delta G_1 = -c_+F\varphi^o_{M^{c+}}$

Công hòa tan M thành M^{t+} bằng : $\Delta G_2 = -t_+F\varphi^o_{M^{t+}}$

Công biến đổi M^{t+} thành M^{c+} bằng : $\Delta G_3 = -(c_+ - t_+)F\varphi^o_{M^{t+}/M^{c+}}$

Nhìn sơ đồ trên ta thấy : $\Delta G_1 = \Delta G_2 + \Delta G_3$ suy ra :

$$c_+F\varphi^o_{M^{c+}} = t_+F\varphi^o_{M^{t+}} + (c_+ - t_+)F\varphi^o_{M^{t+}/M^{c+}} \qquad (17.10)$$

Phương trình (17.10) được gọi là quy tắc Luther.

Thí dụ : Tìm mối liên hệ giữa thế điện cực tiêu chuẩn của hệ oxi hóa - khử Cu^{2+}/Cu^+ với các thế điện cực loại I của đồng.

$Cu^{2+} + 2e = Cu$ có $-\Delta G^o_1 = 2F\varphi^o_{Cu^{2+}/Cu}$

$Cu^{2+} + e = Cu^+$ có $-\Delta G^o_3 = 2F\varphi^o_{Cu^{2+}/Cu^+}$

$Cu^+ + e = Cu$ có $-\Delta G^o_2 = 2F\varphi^o_{Cu^+/Cu}$

Áp dụng quy tắc Luther, ta có : $c_+ = 2$, $t_+ = 1$ nên.

$$2F\varphi^o_{Cu^{2+}/Cu} = F\varphi^o_{Cu^+/Cu} + F\varphi^o_{Cu^{2+}/Cu}$$

Trong trường hợp chung, quy tắc Luther có thể viết :

$$z\varphi^o_{\text{tổng cộng}} = \sum z_i\varphi^o_i \qquad (17.11)$$

trong đó z là số electron tham gia vào phản ứng tổng cộng ; $\varphi^{o}_{\text{tổng cộng}}$ – thế tiêu chuẩn của phản ứng tổng cộng ; z_i – số electron tham gia vào phản ứng trung gian ; φ^{o}_{i} – thế tiêu chuẩn các phản ứng trung gian.

e) *Thế điện cực khí*. Điện cực khí là điện cực kim loại trơ (Pt) nằm tiếp xúc với khí và dung dịch chứa ion của khí này. Các phân tử khí hấp phụ lên bề mặt kim loại bị phân tách thành các nguyên tử hấp phụ tham gia trực tiếp vào quá trình điện cực. Không phải bất kì kim loại nào cũng có thể dùng làm điện cực khí. Kim loại được chọn làm điện cực khí phải đạt được những yêu cầu sau đây :

1) Nó không được tham gia phản ứng hóa học với khí mà chỉ đóng vai trò tiếp xúc dẫn điện electron giữa khí và dung dịch có các ion khí này ;

2) Nó phải xúc tiến cân bằng điện cực, nó là chất xúc tác cho phản ứng điện hóa ;

3) Nó phải đảm bảo khả năng tạo bề mặt tiếp xúc rất lớn giữa khí và dung dịch. Người ta thường dùng Pt và các kim loại nhóm Pt để làm điện cực kim loại cho điện cực khí.

Điện cực hiđro. Điện cực khí có ý nghĩa quan trọng nhất là điện cực hiđro. Sơ đồ biểu diễn của điện cực như sau : H^+/H_2, Pt.

Trên ranh giới phân chia điện cực – dung dịch chứa H^+ có phản ứng sau :

$$2H^+ + 2e = H_2$$

Biến thiên hóa thế của một mol ion H^+ bằng :

$$\Delta\mu = \sum \mu^{o} - 2RT\ln a_{H^+} + RT\ln P_{H_2}$$

trong đó $\sum \mu^{o} = -2\mu^{o}_{H^+} - 2\mu_e + \mu^{o}_{H_2}$; P_{H_2} – áp suất riêng phần của khí hiđro ; a_{H^+} – hoạt độ ion H^+, suy ra thế điện cực hiđro :

$$\varphi_{H^+/H_2} = -\frac{\Delta\mu}{2F} = -\frac{\sum \mu_o}{2F} + \frac{RT}{2F}\ln a^2_{H^+} - \frac{RT}{2F}\ln P_{H_2} = \varphi_o + \frac{RT}{F}\ln\frac{a}{\sqrt{P_{H_2}}}$$

nhưng φ_0 của điện cực hiđro bằng không, nên :

$$\varphi_{H^+/H_2} = \frac{RT}{F}\ln\frac{a}{\sqrt{P_{H_2}}} \qquad (17.12)$$

Ở 25°C, ta được : $\varphi_{H^+/H_2} = 0{,}0591\log a_{H^+} - 0{,}0295\log P_{H_2}$

Sử dụng chỉ số hiđro : $pH = -\log a_{H^+}$, $rH = -\log P_{H_2}$, ta có :

$$\varphi_{H^+/H_2} = -0{,}0591\,pH + 0{,}0295\,rH \qquad (17.13)$$

Nếu $P_{H_2} = 1$ atm thì $rH = -\log P_{H_2} = 0$, ta có : $\varphi_{H^+/H_2} = -0{,}0591\,pH$ (17.14)

Bởi vậy, ở những điện cực xác định, thế điện cực hiđrô là đại lượng pH của dung dịch.

Ý nghĩa vật lí của rH có thể giải thích như sau : Nước bị nhiệt phân thành hiđro và oxi ; $2H_2O = 2H_2 + O_2$. Lượng khí O_2 và H_2 tạo thành ở nhiệt độ phòng có hàm lượng rất nhỏ. Ở 25°C, áp suất cân bằng của hiđro bằng 10^{-27}atm, do đó rH = 27. Đại lượng rH này là rH của nước tinh khiết. Nếu rH < 27, lượng khí hiđro tăng hơn thì môi trường bão hòa khí so với lượng cân bằng, nghĩa là khả năng nhiệt phân cao hơn. Do đó rH là mức đo khả năng khử của dung dịch.

Điện cực oxi. Khác với điện cực hiđro, điện cực oxi là điện cực bất thuận nghịch, được viết theo sơ đồ sau : OH^- / O_2, Pt.

Phương trình phản ứng điện cực phụ thuộc vào pH của môi trường. Trong môi trường axit, phản ứng điện cực của nó có thể viết :

$$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O \quad \varphi^O_{O_2/H_2O} = 1,229V$$

Trong môi trường kiềm : $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^- \quad \varphi^O_{O_2/OH^-} = 0,401V$

Sự biến thiên hóa thế của phản ứng điện cực trong môi trường axit :

$$\Delta\mu_{axit} = -\mu_{O_2} - 4\mu_{H^+} - 4\mu_e + 2\mu_{H_2O} = const - RTlnP_{O_2} - 4RTlna_{H^+}$$

và trong môi trường kiềm

$$\Delta\mu_{kiềm} = -\mu_{O_2} - 2\mu_{H_2O^+} - 4\mu_e + 4\mu_{OH^-} = const - RTlnP_{O_2} + 4RTlna_{OH^-}$$

Trong cả hai trường hợp, công điện của quá trình đều bằng $4F\varphi$. Vì vậy, thế điện cực oxi trong môi trường axit bằng :

$$\varphi_{O_2/H_2O} = \varphi^O_{O_2/H_2O} + \frac{RT}{4F}\ln a^4_{H^+} . P_{O_2} = 1,229 + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} . P^{1/4}_{O_2} \qquad (17.15)$$

Còn trong môi trường kiềm :

$$\varphi_{OH^-/H_2O} = \varphi^o_{OH^-/H_2O} + \frac{RT}{4F}\ln\frac{P_{O_2}}{a^4_{OH^-}} = 0,401 + \frac{RT}{F}\ln\frac{P^{1/4}_{O_2}}{a_{OH^-}} \qquad (17.16)$$

Cả hai phương trình (17.15), (17.16) đều tương đương nhau. Vì thực ra, giữa a_{H^+} và a_{OH^-} liên hệ với nhau theo biểu thức : $K_n = a_{H^+} . a_{OH^-}$ (trong đó K_n – hằng số phân li của nước). Nếu thay $a_{H^+} = K_n / a_{OH^-}$ vào phương trình (17.15) ta được (17.16) hoặc ngược lại cũng vậy, như vậy ở 25°C, phương trình thế điện cực oxi bằng :

$$\varphi_{O_2/H_2O} = 1,229 - 0,059pH - 0,0148rO \qquad (17.15a)$$

với $rO = \log P_{O_2}$

Áp suất riêng phần của O_2 nằm cân bằng với nước là 10^{-27}atm, nghĩa là rO = 27. Nếu rO < 27, dung dịch sẽ có tính oxi hóa vì theo (17.15a), nếu rO tăng 1 đơn vị (nghĩa là áp suất riêng phần của oxi giảm 10 lần), thế điện cực oxi giảm đi 15mV.

g) Điện cực hỗn hống. Điện cực hỗn hống là điện cực kim loại hòa tan trong thủy ngân, ngâm vào dung dịch muối kim loại của nó : $M^{z+} | M_m$, Hg.

Cân bằng điện cực chỉ xác lập giữa ion kim loại M^{z+} và kim loại nằm trong thủy ngân : $Hg + mM^{z+} + zme = M_m(Hg)$.

Còn thủy ngân không tham gia vào cân bằng điện hóa trên ranh giới điện cực – dung dịch ; nó được coi như môi trường trơ dùng để hòa tan kim loại M. Ion M^{z+} là ion quyết định thế. Thế điện cực hỗn hống được mô tả bằng phương trình :

$$\varphi_{M^{z+}/M_m,Hg} = \varphi^O_{M^{z+}/M_m,Hg} + 2,303\frac{RT}{zmF}\log\frac{a^m_{M^{z+}}}{a_{M_m(Hg)}} \qquad (17.17)$$

Từ phương trình (17.17) ta thấy rằng thế của điện cực hỗn hống phụ thuộc vào hoạt độ của ion kim loại có trong dung dịch và hoạt độ của kim loại ở trong hỗn

hống. Nếu kim loại nằm trong thủy ngân ở trạng thái nguyên tử (m = 1), thì phương trình (17.17) có thể viết thành :

$$\varphi_{M^{z+}/M,Hg} = \varphi^{o}_{M^{z+}/M,Hg} + 2{,}303\frac{RT}{zF}\log\frac{a_{M^{z+}}}{a_{M(Hg)}} \qquad (17.17a)$$

Điện cực hỗn hống phổ biến nhất là điện cực hỗn hống cađimi : $Cd^{2+}/Cd, Hg$. Phản ứng điện cực của nó : $Cd^{2+} + 2e + Hg = Cd(Hg)$

Thế của điện cực hỗn hống cađimi :

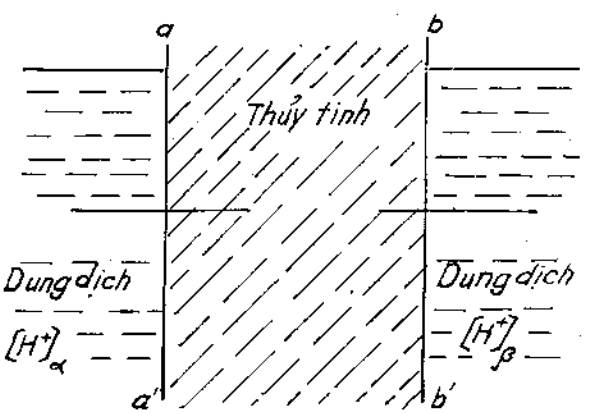
$$\varphi_{Cd^{2+}/Cd,Hg} = \varphi^{o}_{Cd^{2+}/Cd,Hg} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd}}$$

§18. Các điện cực chọn lọc ion

1. Điện cực thủy tinh

Điện cực thủy tinh được sử dụng rộng rãi trong kĩ thuật phòng thí nghiệm. Nó là một quả cầu thủy tinh mỏng có đường kính 1–1,5cm chứa dung dịch. Sau đó, ngâm điện cực bạc clorua hoặc điện cực quynhiđron vào dung dịch này.

Thủy tinh là một chất lỏng quá lạnh của dung dịch silicat nào đó. Trong trường hợp đơn giản nhất, muối silicat tạo thành từ các cation kim loại và anion silicat SiO_3^{2-} . Nước thấm ướt thủy tinh, hấp phụ lên bề mặt thủy tinh và hiđrát hóa các anion SiO_3^{2-} . Khi ngâm thủy tinh vào dung dịch axít, các cation H^+ có linh độ ion lớn, kích thước ion nhỏ nên lọt sâu vào bên trong thủy tinh trao đổi chỗ với các cation kim loại kiềm. Nếu màng thủy tinh mỏng ngâm lâu vào môi trường axít thì các cation H^+ lọt sâu vào màng đến độ "bão hòa" ion H^+ ; lúc này có thể coi như màng "bão hòa" ion H^+. Khi ngăn hai dung dịch axít có nồng độ khác nhau bằng màng thủy tinh này, trên bề mặt thủy tinh sẽ xuất hiện các bước nhảy thế phụ thuộc vào pH của dung dịch. Khi tiếp xúc với các dung dịch loãng hơn, màng thủy tinh "bão hòa" H^+ nhường H^+ cho dung dịch : bề mặt thủy tinh dư SiO_3^{2-} nên tích điện âm, còn lớp dung dịch ngay sát bề mặt thủy tinh sẽ dư H^+ và tích điện dương. Giả dụ rằng ở hai bên màng thủy tinh chứa hai dung dịch axít có nồng độ $[H^+]\alpha$ ở bên trái màng thủy tinh lớn hơn nồng độ $[H^+]_\beta$ ở bên phải màng thủy tinh ($[H^+]_\alpha > [H^+]_\beta$) thì xác suất tách H^+ vào dung dịch bên trái sẽ ít hơn vào dung dịch bên phải.



Hình 18.1. Sơ đồ chuyển ion H^+ qua thành thủy tinh

Ta nghiên cứu công chuyển ion H^+ từ dung dịch bên trái đặc hơn sang dung dịch bên phải loãng hơn. Trên aa' của thủy tinh tiếp xúc với dung dịch đặc hơn có quá trình :

$$H^+_{\alpha} \longrightarrow H^+_{aa'}$$

Quá trình này đạt được cân bằng khi $H^+_{\alpha} \rightleftharpoons H^+_{aa'}$

Hằng số cân bằng :

$$K'_{\alpha} = \frac{1}{K_{\alpha}} = \frac{[H^+]^{cb}_{aa'}}{[H^+]^{cb}_{\alpha}}$$

trong đó $[H]^{cb}_{aa'}$, $[H^+]^{cb}_{\alpha}$ là nồng độ cân bằng của ion H^+ ở thành aa' và trong dung dịch α.

Công của quá trình chuyển này bằng :

$$A_{\alpha} = RTlnK'_{\alpha} - RTln\frac{[H^+]_{aa'}}{[H^+]} = -RTlnK_{\alpha} - RTln\frac{[H^+]_{aa'}}{[H^+]_{\alpha}}$$

Trên thành bb' của thủy tinh tiếp xúc với dung dịch loãng hơn có quá trình :

$$H^+_{bb'} \rightarrow H^+_{\beta}$$

Khi cân bằng, có : $$K = \frac{[H^+]^{cb}_{\beta}}{[H^+]^{cb}_{bb'}}$$

Công của quá trình chuyển $H^+_{bb'} \rightarrow H^+_{\beta}$ bằng :

$$A_{\beta} = RTlnK_{\beta} - RTln\frac{[H^+]_{\beta}}{[H^+]_{bb'}}$$

Công chuyển một mol H^+ từ dung dịch đặc sang dung dịch loãng qua thành thủy tinh bằng tổng hai công trên :

$$A = A_{\alpha} + A_{\beta} = -RTlnK_{\alpha} - RTln\frac{[H^+]_{aa'}}{[H^+]_{\alpha}} + RTlnK_{\beta} - RTln\frac{[H^+]_{\beta}}{[H^+]_{bb'}}$$

$$= RTln\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}} + RTln\frac{[H^+]_{bb'}}{[H^+]_{aa'}} + RTln\frac{[H^+]_{\alpha}}{[H^+]_{\beta}}$$

Nếu cả hai mặt màng thủy tinh có tính chất hóa lí giống nhau thì $K_{\alpha} = K_{\beta}$ và $[H^+]_{aa'} = [H^+]_{bb'}$. Do đó :

$$A = RTln\frac{[H^+]_{\alpha}}{[H^+]_{\beta}} \qquad (18.1)$$

Tổng tất cả các bước nhảy thế trên cả hai bề mặt màng thủy tinh được gọi là thế điện cực thủy tinh. Công điện chuyển ion H^+ qua màng thủy tinh bằng :

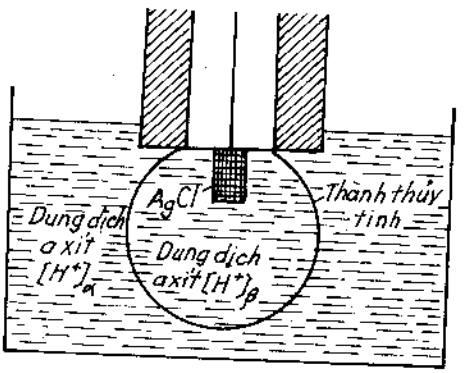
$$A = zF\varphi \qquad (18.2)$$

So sánh (18.1), (18.2) ta rút ra :

$$zF\varphi = RT\ln\frac{[H^+]_\alpha}{[H^+]_\beta}$$

ở đây, z = 1 nên $\varphi = \frac{RT}{F}\ln\frac{[H^+]_\alpha}{[H^+]_\beta}$ (18.3)

Từ phương trình (18.3) ta thấy điện cực thủy tinh chỉ phụ thuộc vào pH, vì vậy, người ta dùng điện cực thủy tinh để đo pH của dung dịch. Cấu trúc của điện cực thủy tinh như hình 18.2. Để đo pH, người ta ngâm điện cực thủy tinh vào dung dịch nghiên cứu theo sơ đồ sau :



Hình 18.2. Sơ đồ điện cực thủy tinh.

$$\underbrace{-Ag|AgCl,\ HCl\ 0{,}1N|\text{thủy tinh}|\text{dung dịch } H^+_\alpha}_{\text{điện cực thủy tinh}} \;||\; \underbrace{KCl\ \text{bão hòa},\ Hg_2Cl_2|Hg\ +}_{\text{điện cực so sánh}}$$

Cả hai mặt thủy tinh hoạt động như điện cực hiđro. Do đó, mạch trên tương ứng với mạch sau :

$$\underbrace{-Ag|AgCl|HCl\ 0{,}1N|H_2(Pt)}_{I} \text{ --- } \underbrace{(Pt)\ H_2|\text{dung dịch axit } H^+_\alpha\ |KCl\ \text{bão hòa}|Hg_2Cl_2|Hg\ +}_{II}$$

và được như hai pin I và II mắc nối tiếp. Tích số tan của AgCl bằng $1{,}56.10^{-10}$ nên

$$[Ag^+] = 1{,}56.10^{-10}/[Cl^-].$$

Trong dung dịch HCl 0,1N, nồng độ m ≈ 0,1 ; hệ số hoạt độ bằng 0,78 ; nên

$$[Cl^-] = 0{,}78.0{,}1 = 0{,}078.$$

Thế của điện cực hiđro của mạch I (bên trái) bằng :

$$\varphi_{H_2} = 0{,}05915\log 0{,}1.0{,}78 = -0{,}06553V$$

Thế điện cực bạc clorua : $\varphi_{AgCl/Ag} = \varphi_o + 0{,}059151\log 2.10^{-9} = 0{,}28505V.$

Sức điện động của mạch I bằng :

$$E_I = \varphi_{H^+/H_2} - \varphi_{AgCl/Ag} = -0{,}06553 - 0{,}28505 = -0{,}35059V$$

Đối với mạch II (ở bên phải) ta có : $\varphi_{H^+/H_2} = 0{,}05915\log[H^+]_\alpha$

$$\varphi_{Hg_2Cl_2/Hg} = 0{,}024138V.$$

Do đó, SĐĐ của mạch II bằng :

$$E_{II} = \varphi_{Hg_2Cl_2/Hg} - \varphi_{H^+/H_2} = 0{,}2438 - 0{,}05915\log[H^+]\alpha$$

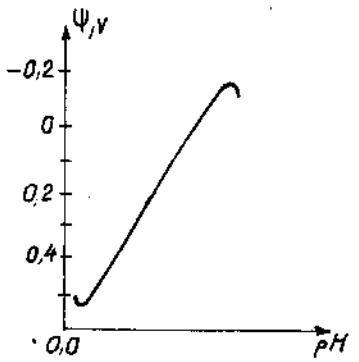
SĐĐ chung của cả hệ : $E = E_I + E_{II}$

$$E = -0{,}3505 + 0{,}2438 - 0{,}05915\log[H^+]\alpha = -0{,}1067 + 0{,}05915pH.$$

suy ra :

$$pH = \frac{E + 0{,}1067}{0{,}05915} \qquad (18.4)$$

Từ phương trình (18.4) suy ra : chỉ cần đo SĐĐ chung E của mạch là ta tính được ngay pH của dung dịch. Điện cực thủy tinh có nhiều ưu điểm : 1) Khi đo pH không cần phải đưa thêm những chất lạ vào dung dịch (như hiđro, quinhiđron v.v.) ; 2) Thế điện cực không phụ thuộc vào sự có mặt những chất oxi hóa hoặc chất khử ; 3) Điện cực có thể dùng trong một vùng pH rộng ; 4) Điện cực không bị nhiễm độc ; 5) Thế điện cực được xác định rất nhanh. Tuy nhiên, điện cực thủy tinh cũng có một số khuyết điểm : 1) Điện trở thuần của màng thủy tinh ở vào khoảng chừng vài triệu ôm nên phải dùng máy đặc biệt nhạy để đo SĐĐ ; 2) Điện cực thủy tinh không sử dụng được trong môi trường có pH ≥ 12 vì trong các dung dịch này điện cực không còn trao đổi ion H^+ được nữa ; 3) Sự có mặt các cation kim loại kiềm ảnh hưởng mạnh đến điện cực thủy tinh ; 4) Trong dung dịch axit mạnh pH ≤ 0, phép đo cũng thiếu chính xác vì mối liên hệ $[H^+]_{dd} \rightarrow [H^+]_{thủy\ tinh}$ không còn là mối liên hệ đơn giản (xem hình 18.3). Ngày nay, người ta cho điện cực thủy tinh là điện cực có thế mặng (thế Donnan). Thế màng xuất hiện trên điện cực thủy tinh là do tính chất trao đổi ion của điện cực thủy tinh :



Hình 18.3. Sự phụ thuộc của thế điện cực thủy tinh vào pH dung dịch.

$$Na^+_{(thủy\ tinh)} + H^+_{(dung\ dịch)} = H^+_{(thủy\ tinh)} + Na^+_{(dung\ dịch)}$$

Số chỗ xảy ra phản ứng trao đổi này trên bề mặt thủy tinh là không đổi và rất hạn chế. Vì vậy, tổng hoạt độ ion Na^+ (a'_{Na^+}) và H^+ (a'_{H^+}) trong thủy tinh không đổi :

$$a'_{Na^+} + a'_{H^+} = a \qquad (18.5)$$

Hằng số cân bằng phản ứng trao đổi trên bằng

$$K = \frac{a'_{H^+} \cdot a_{Na^+}}{a_{H^+} \cdot a'_{Na^+}} \qquad (18.6)$$

Từ (18.5) và (18.6) suy ra :

$$\frac{a_{H^+}}{a'_{H^+}} = \frac{a_{Na^+} + Ka_{H^+}}{K \cdot a}$$

Công chuyển $[H^+]_{dung\ dịch} \longrightarrow [H^+]_{thủy\ tinh}$ bằng :

$$A_\alpha = -RT \ln K_\alpha + RT \ln \frac{[H^+]_{dung\,dịch}}{[H^+]_{thủy\,tinh}}$$

Công điện $zF\varphi$ (ở đây z = 1). Vậy, ta có :

$$\varphi_{thủy\ tinh} = \varphi_o + \frac{RT}{F} \ln (K \cdot a_{H^+} + a_{Na^+})$$

Nếu K, $a_{H^+} \gg a_{Na^+}$ xảy ra trong môi trường axit và môi trường có pH < 9 thì :

$$\varphi_{thủy\ tinh} = const_1 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

Điện cực thủy tinh trong trường hợp này là điện cực chọn lọc đối với ion H^+ và dùng để đo pH rất tốt. Trong biểu thức tính thế điện cực không hề có một ion nào khác, vì vậy, có thể đo điện cực trong những hệ oxi hóa - khử, trong những dung dịch có những kim loại quý, hiếm và nặng, kể cả những chất đầu độc điện cực như các ion AsO_3^{3-}, S^{2-} v.v., chất hữu cơ. Điện cực thủy tinh còn có thể đo trong những dung dịch đục. Vì vậy, điện cực thủy tinh dùng để đo pH trong sinh vật

Nếu K, $a_{H^+} \ll a_{Na^+}$ - xảy ra trong những môi trường kiềm có pH > 9 - thì :

$$\varphi_{\text{thủy tinh}} = \text{const}_2 + \frac{RT}{F} \ln a_{Na^+}$$

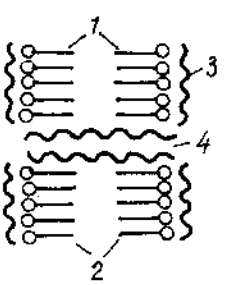
Điện cực thủy tinh lúc này hoạt động như một điện cực natri, thế của nó không phụ thuộc vào pH của dung dịch. Vì vậy, điện cực thủy tinh còn là điện cực chọn lọc ion, nghĩa là điện cực nhạy với một ion nhất định. Ở pH > 9, nó có độ chọn lọc Na^+ (kim loại kiềm). Nếu thay Na^+ trong thành phần thủy tinh bằng các ion khác ta được các điện cực thủy tinh chọn lọc cation khác nhau như điện cực chọn lọc ion Na^+, K^+, Ag^+, NH_4^+, Tl^+, Li^+, Cs^+ và thậm chí cả các cation hữu cơ.

Ngoài điện cực chọn lọc ion có màng là thủy tinh người ta còn dùng màng chọn lọc là các ionit rắn hoặc lỏng, những đơn tinh thể muối, các màng dị thể. Những điện cực chọn lọc này có thể xác định các ion Ca^{2+}, (Ca^{2+} + Mg^{2+}), Zn^{2+}, Pb^{2+}, La^{3+}, Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}, F^-, ClO_4^-, NO_3^- v.v. Tất cả các điện cực chọn lọc ion đều dựa vào nguyên tắc màng bán thẩm. Chẳng hạn, trong điện cực chọn lọc ion Ca^{2+} người ta sử dụng màng lỏng chứa dung dịch 0,1M canxi điđêxinphotphát nào đó để các ion phốt phát và poliphotphat tạo thành phức với các ion Ca^{2+}. Vì vậy, màng có khả năng bán thẩm đối với ion Ca^{2+}. Trong điện cực chọn lọc ion F^-, người ta sử dụng màng đơn tinh thể lantan florua có độ dẫn điện theo ion F^-. Các điện cực chọn lọc ion dựa vào khả năng liên kết các cation bằng các phân tử vòng lớn, trung hòa, chẳng hạn những phân tử chất kháng sinh (valinomixin) hoặc những polieste. Người ta còn sử dụng men làm điện cực chọn lọc ion. Điện cực men được ứng dụng trong y học, sinh học để phân tích glucozơ, urê, axít amin và những chất chuyển hóa (metabolit) khác. Điện cực men là điện cực có chứa một loại men nhất định dựa vào khả năng xúc tác biến đổi những chất có bản chất hóa học gần nhau thành một chất men. Chẳng hạn, nếu men xúc tác cho phản ứng làm thay đổi pH của môi trường thì nhờ điện cực nhạy pH có phủ màng gen hoặc màng polime chứa loại men này ta xác định được định lượng chất bị biến đổi dưới tác dụng của men. Từ urê, khi có mặt men urêza ta thu được NH_4^+.

2. Các màng sinh vật

Các màng bán thẩm có rất nhiều trong chất sống như các màng tế bào, các màng huyết tương. Những quy luật vận chuyển chất qua màng sinh vật tuân theo những quy luật điện hóa. Nghiên cứu quy luật điện hóa các chức năng của hệ sinh vật là đối tượng của sinh - điện - hóa học. Đây là một chiều hướng rất mới trong điện hóa và trong sinh học.

Màng tế bào (hình 18.4) có cấu tạo hai lớp lipit có nhóm phân cực 2 hướng ra ngoài. Ở mặt ngoài màng có lớp phân tử anbumin giữ cho màng tế bào bền vững. Các kênh lipoprôtêin đặc biệt 4 (là phức của lipit với



Hình 18.4. Sơ đồ màng tế bào

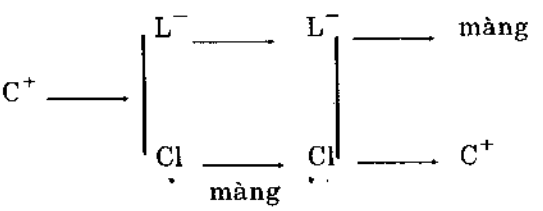
anbumin) xuyên qua màng tế bào đó. Các quá trình vận chuyển chọn lọc ion xảy ra qua các kênh này. Dung dịch ở bên trong tế bào chứa nhiều ion K^+ có khả năng thấm lọc vào trong màng tế bào. Hiệu thế trên màng tế bào phụ thuộc vào hiệu nồng độ ion ở trong và ngoài tế bào. Thế màng của sợi cơ bắp và não khi không hoạt động là 60 - 95mV và được xác định bằng công thức :

$$\varphi_{màng} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{K^+})_{trong}}{(a_{K^+})_{ngoài}}$$

$(a_{K^+})_{trong}$ và $(a_{K^+})_{ngoài}$ chỉ hoạt độ K^+ ở trong và ngoài màng tế bào.

Khi cơ bắp hoặc dây thần kinh hoạt động, thế màng sẽ bị thay đổi. Ở thời điểm kích thích đầu tiên, các ion Na^+ có khả năng thấm lọt vào trong màng. Sau đó, người ta quan sát thấy ion K^+ lọt qua màng ra môi trường bên ngoài. Hiện tượng này tạo thành sóng thế tác dụng. Màng cũng đóng vai trò quan trọng trong cơ chế tiêu thụ (hay tỏa) năng lượng trong cơ thể sống, đặc biệt màng adênozintriphotphat (ATP). Khi chuyển năng lượng, ATP biến thành adênozindiphotphat (ADP), đến khi chuyển năng lượng theo chiều khác, ADP sẽ nhận nhóm PO_4^{3-} để thành ATP. Quá trình tạo ATP được gọi là sự photphoric hóa. Quá trình này trong cơ thể động vật và cơ thể người cùng xảy ra với quá trình hô hấp. Chỗ tái sinh ATP trong màng động vật là chỗ có các hợp phần đặc biệt của màng : thể ti lạp (hay còn gọi là thể hạt sợi mitocronin). Năng lượng cần cho tế bào hoạt động là do các thể ti lạp cung cấp. Mitocronin có hai màng bao bọc : màng trong và màng ngoài. Sự biến đổi năng lượng của các liên kết hóa học thành thế màng xảy ra ở màng trong là màng có chứa các men phức, đồng thời màng trong đóng vai trò dẫn điện electron của màng.

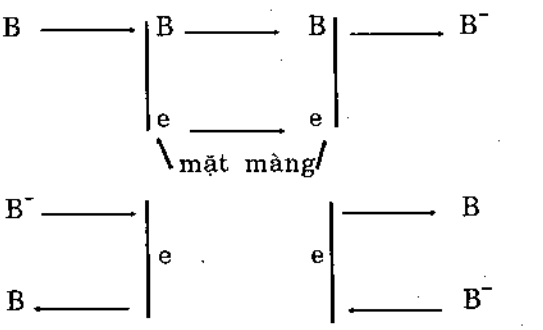
Có nhiều cơ chế vận chuyển ion qua màng. Theo cơ chế chuyển ion, chất mang ion (ionopho) L^- tạo phức với cation C^+ trên bề mặt màng : $C^+ + L^- \rightleftharpoons CL$. Phức này khuếch tán tới mặt đối diện của màng. Ở mặt này, phức phân li thành C^+ và L^-. C^+ chuyển vào pha nước còn L^- quay ngược trở lại :



Ion có thể chuyển do phản ứng oxi hóa khử trên ranh giới phân chia lipit - nước :

$$B^- \rightleftharpoons B + e$$

Phản ứng này kèm theo sự chuyển electron vào màng. Sơ đồ chuyển electron có thể khác nhau phụ thuộc vào khả năng tan hoặc không tan của chất B trong pha lipit :



Cơ chế này xảy ra khi nghiên cứu các tính chất của màng trong hệ $I_2/2I^-$. Một chiều hướng quan trọng khác trong việc nghiên cứu điện cực hóa học sinh vật là nghiên cứu các hệ men, chẳng hạn đem các men micotinamit - adeninđinucleotít (NADN), Phlavinmononucleotít và coenzim vào màng photpholipit hai lớp. Trong những điều kiện xác định, các màng này tạo thế màng bằng các phản ứng oxi hóa khử trên ranh giới màng - dung dịch, màng còn có khả năng để electron hoặc proton lọt qua. Những thí nghiệm này giúp ta hiểu cơ chế biến đổi năng lượng và chuyển electron trong cơ thể sống.

§19. Các hệ điện hóa

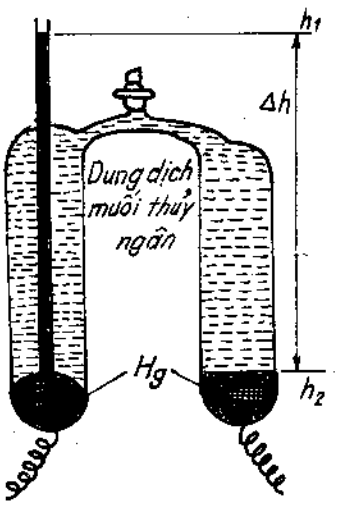
1. Phân loại các hệ điện hóa

Một nguyên tố ganvani bao giờ cũng gồm hai điện cực ngâm vào dung dịch muối của nó. Tùy thuộc vào sự khác nhau về lí tính (hoặc hóa tính) của điện cực (hay của dung dịch) có thể có ba loại hệ điện hóa khác nhau : Nếu nguyên tố ganvani tạo thành từ hai dung dịch có thành phần hóa học giống nhau, có nồng độ giống nhau, từ hai điện cực có thành phần hóa học giống nhau nhưng có lí tính khác nhau thì nguyên tố ganvani này được gọi là mạch vật lí. Do hai điện cực của hệ có cùng bản chất kim loại (tức là cùng một kim loại) nên trên cả hai điện cực chỉ có một phản ứng điện cực. SĐĐ của hệ như vậy sẽ bằng không nếu lí tính của điện cực cũng giống nhau hoàn toàn (tức là thế tiêu chuẩn của chúng bằng nhau). Nếu lí tính của hai điện cực khác nhau làm thế tiêu chuẩn của chúng khác nhau SĐĐ của hệ bằng hiệu của hai thế tiêu chuẩn. Nguồn điện năng trong các mạch vật lí là do năng lượng của quá trình chuyển điện cực từ trạng thái ít bền sang trạng thái bền vững.

Nếu hai điện cực khác nhau về thành phần hóa học ngâm vào trong dung dịch muối của chúng có nồng độ giống nhau thì nguồn điện năng trong hệ này là do các phản ứng hóa học xảy ra trong nguyên tố quyết định. Hệ nguyên tố ganvani có hai điện cực kim loại khác nhau như vậy được gọi là mạch hóa học.

Giả dụ có hai điện cực có thành phần hóa học giống nhau ngâm vào trong dung dịch muối của chúng nhưng có nồng độ khác nhau. Sự khác nhau về nồng độ là nguyên nhân làm xuất hiện dòng điện trong nguyên tố ganvani. Vì vậy, hệ nguyên tố ganvani khác nhau về nồng độ như vậy được gọi là mạch nồng độ. Ở đây, có thể có hai chỗ khác nhau về nồng độ : ở dung dịch và ở điện cực. Nếu hai điện cực có nồng độ khác nhau ta có mạch nồng độ loại I. Vậy, mạch nồng độ loại I là hệ nguyên tố ganvani tạo thành từ hai điện cực có thành phần hóa học giống nhau nhưng khác nhau về nồng độ ngâm vào trong cùng một dung dịch muối của nó. Nếu dung dịch có nồng độ khác nhau thì pin này gọi là mạch nồng độ loại II. Vậy, mạch nồng độ loại II là một hệ nguyên tố ganvani tạo thành từ hai điện cực có thành phần hóa học giống nhau ngâm vào dung dịch muối của chúng có nồng độ khác nhau. Một nguyên tố ganvani thông thường có thể bao gồm cả mạch vật lí, mạch hóa học và mạch nồng độ. Lúc đó, thường bỏ qua mạch vật lí vì điện năng do mạch vật lí cung cấp cho pin này rất nhỏ.

2. Các mạch vật lí



Hình 19.1. Mạch trọng trường

a) Mạch trọng trường. Mạch trọng trường do Kolli thực hiện vào đầu năm 1875 (hình 18.1). Mạch trọng trường tạo thành từ hai điện cực thủy ngân có chiều cao khác nhau, ngâm vào dung dịch muối của nó HgA (trong trường hợp của Kolli, muối này là thủy ngân (I) nitrat $Hg_2(NO_3)_2$. Sơ đồ mạch của mạch trọng trường như sau :

$$\begin{matrix} Hg & HgA & Hg \\ h_1 & > & h_2 \end{matrix}$$

Điện cực bên trái có mức thủy ngân cao hơn nên có dự trữ thế năng cao hơn điện cực bên phải. Thế năng dư thừa đối với 1 đương lượng gam Hg bằng $\frac{M_{Hg} \cdot g \cdot \Delta h}{100}$, trong đó M_{Hg} là khối lượng nguyên tử Hg, g – gia tốc trọng trường, Δh – hiệu giữa hai mức thủy ngân. Vì vậy, điện cực có mức thủy ngân cao hơn là cực âm, xảy ra phản ứng hòa tan thủy ngân :

$$\underset{H_1}{Hg} \rightarrow \frac{1}{2} Hg_2^{2+} + e$$

Ở điện cực bên phải, ion Hg_2^{2+} bị phóng điện, tạo thành Hg :

$$\frac{1}{2} Hg_2^{2+} + e \rightarrow \underset{h_2}{Hg}$$

Phản ứng chung của mạch trọng trường là : $\underset{h_1}{Hg} \longrightarrow \underset{h_2}{Hg}$

Quá trình chuyển Hg từ cột bên trái sang cột bên phải xảy ra cho đến khi chiều cao hai cột thủy ngân bằng nhau. Chuyển 1 đương lượng gam thủy ngân qua hệ cần 1 faradây và cần một công điện bằng EF (vì z = 1). Vì vậy, nguồn điện năng ở đây là do thế năng (M_{Hg}.gΔh) / 1000) gây ra, nghĩa là SĐĐ của mạch trọng trường bằng :

$$E = \frac{M_{Hg} \cdot g \cdot \Delta h}{1000F} \qquad (19.1)$$

Nếu Δh = 1m thì

$$E = \frac{200,6 \cdot 9,81 \cdot 1}{1000 \cdot 96500} = 2,04 \cdot 10^{-5} V$$

SĐĐ của mạch trọng trường rất nhỏ. Vì vậy, mạch này không có ý nghĩa kĩ thuật.

b) Mạch thù hình. Mạch thù hình tạo thành từ hai điện cực của một kim loại có hai dạng thù hình khác nhau ngâm vào trong dung dịch dẫn điện ion của nó : Dạng thù hình không bền M_β có dự trữ năng lượng tự do cao hơn và dạng thù hình bền M_α. Ở dạng thù hình không bền xảy ra phản ứng hòa tan : $M_\beta \longrightarrow M^{z+} + ze$

Ở dạng thù hình bền xảy ra phản ứng kết tủa kim loại : $M^{z+} + ze \rightarrow M_\alpha$

Có thể giải thích tại sao mầm tinh thể nhỏ lại bị hòa tan còn mầm tinh thể lớn càng ngày càng phát triển dựa vào mạch thù hình này. Hiện tượng ăn mòn kim loại cũng là một thí dụ khác của mạch thù hình.

3. Mạch hóa học (pin hóa học)

Như trên đã nói, mạch hóa học (còn gọi là pin hóa học) là pin có hai điện cực khác nhau về thành phần hóa học. Pin hóa học lại có thể chia thành mạch (pin) hóa học đơn giản và pin hóa học phức tạp. Pin hóa học đơn giản là pin có hai điện cực khác nhau về thành phần hóa học ; một điện cực thuận nghịch với cation, một điện cực thuận nghịch với anion ngâm vào dung dịch có chứa cation và anion này. Pin hóa học phức tạp là pin có hai điện cực khác nhau về thành phần hóa học ngâm vào hai dung dịch muối của chúng.

Pin hóa học đơn giản có sơ đồ như sau : $-A \mid AM \mid M +$

Phản ứng điện cực : Cực âm : $A^- \rightarrow A + e$

Cực dương : $M^+ + e \rightarrow M$

Phản ứng chung : $A^- + M^+ \rightarrow A + M$

Biến thiên hóa thế của phản ứng :

$$\Delta\mu = -\mu_{A^-} - \mu_{M^+} + \mu_A + \mu_M$$

Công điện trong nguyên tố : $A = -zFE$

suy ra :
$$E = -\frac{\Delta\mu}{zF} = E_o + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{A^-} \cdot a_{M^+}}{a_A \cdot a_M} \qquad (19.2)$$

trong đó
$$E_o = (\mu^o_A - \mu^o_{M^+} - \mu^o_{A^-} + \mu^o_M)/zF$$

Pin hóa học đơn giản như vậy còn được gọi là pin không có chuyển ion (thường gọi là mạch không tải ion).

Thí dụ 1. Pin hóa học sau đây được coi là pin hóa học đơn giản :

$$-Pt, H_2 \mid HCl \mid AgCl, Ag +$$

vì một điện cực thuận nghịch với cation (điện cực hiđro) và một điện cực thuận nghịch với anion (điện cực AgCl) ngâm vào dung dịch HCl (có ion H^+ và Cl^-). Phản ứng điện cực :

Cực âm : $\frac{1}{2}H_2 \rightarrow H^+ + e$

Cực dương : $AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-$

Phản ứng chung : $\frac{1}{2}H_2 + AgCl \rightarrow H^+ + Cl^- + Ag$

Biến thiên hóa thế của phản ứng chung : $\Delta\mu = -\frac{1}{2}\mu_{H_2} - \mu_{AgCl} + \mu_{H^+} + \mu_{Cl^-} + \mu_{Ag}$

SĐĐ của mạch này bằng : $E = E_o + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{P_{H_2}}}{a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}}$

trong đó $E_o = \frac{\frac{1}{2}\mu^o_{H_2} + \mu^o_{AgCl} - \mu^o_{H^+} - \mu^o_{Cl^-} - \mu_{Ag}}{F}$

Nếu P_{H_2} = latm, biết rằng $a_{H^+} \cdot a_{Cl^-} = a^2_{HCl}$, ta có :

$$E = E_o - \frac{2RT}{F} \ln a_{HCl}$$

Thí dụ 2. Nguyên tố hiđro - oxi cũng là một mạch hóa học đơn giản :

$$-Pt,\ H_2 \mid H_2O \mid O_2,\ Pt +$$

Phản ứng điện cực : cực âm : $H_2 = 2H^+ + 2e$

cực dương : $1/2O_2 + H_2O + 2e = 2OH^-$

Phản ứng chung : $H_2 + 1/2O_2 + H_2O = 2H^+ + 2OH^-$

SĐĐ của nguyên tố : $E = E_o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} \cdot \sqrt{P_{O_2}} \cdot a_{H_2O}}{a^2_{H^+} \cdot a^2_{OH^-}}$

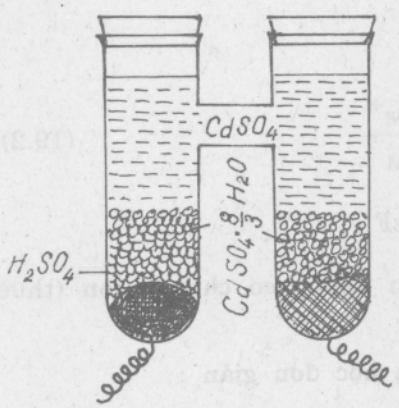
vì $a_{H_2O} = 1$; $a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_{nc}$, nên phương trình trên thành :

$$E = E_o - \frac{RT}{F} \ln K_{nc} + \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2} \cdot P^{1/2}_{O_2}$$

$$= 0{,}41 - 0{,}059 \log 10^{-14} + 2{,}303 \frac{RT}{2F} \log P_{H_2} \cdot P^{1/2}_{O_2}$$

$$= 1{,}24 + 0{,}03 \log P_{H_2} \cdot P^{1/2}_{O_2} \qquad (19.3)$$

Từ phương trình (19.3) suy ra : SĐĐ của nguyên tố hiđro - oxi phụ thuộc vào áp suất riêng phần của hiđro và oxi. Nó không phụ thuộc vào pH của môi trường. Vì độ dẫn điện của nước rất nhỏ nên trong thực tế thường dùng dung dịch KOH. Đây là một loại pin nhiên liệu. Pin tiêu chuẩn Weston cũng là một mạch hóa học đơn giản :



Hình 19.2. Pin tiêu chuẩn Weston

$$-Hg,\ Cd \mid CdSO_4 \mid Hg_2SO_4,\ Hg +$$

Phản ứng điện cực : cực âm : $Cd = Cd^{2+} + 2e$

cực dương : $Hg_2SO_4 + 2e = 2Hg + SO^{2-}_4$

Phản ứng chung : $Cd + Hg_2SO_4 = Cd^{2+} + 2Hg + SO^{2-}_4$

SĐĐ của pin tiêu chuẩn Weston bằng :

$$E = E_o - \frac{RT}{2F} \ln a_{Cd^{2+}} \cdot a_{SO^{2-}_4} = E_o - \frac{RT}{F} \ln a_{\pm CdSO_4} \qquad (19.4)$$

Trong các phép đo điện hóa, để đo SĐĐ của hệ nghiên cứu bằng phương pháp bổ chính người ta thường dùng pin Weston tiêu chuẩn có dung dịch $CdSO_4$ bão hòa, điện cực hỗn hống chứa 12,5% Cd (hình 19.2)

Thí dụ 3. Phép đo điện cực Zn bằng điện cực AgCl trong dung dịch muối $ZnCl_2$ cũng là mạch hóa học đơn giản : $- Zn|ZnCl_2|AgCl, Ag +$

Thí dụ 4. Nguyên tố sau đây cũng là pin hóa học đơn giản :

$$- Na\ 0{,}206\ \%\ (Hg)|NaCl(1{,}022M)|\ Hg_2Cl_2, Hg +$$

Pin này có SĐĐ là 2,1582 V.

Thí dụ 5. Accu axít – accu chì cũng là một mạch hóa học đơn giản :

$$- Pb, PbSO_4|H_2SO_4|PbO_2, Pb +$$

Ở đây, có hai điện cực loại hai (thuận nghịch với anion) : điện cực $PbSO_4$ thuận nghịch với anion SO_4^{2-} và điện cực PbO_2 thuận nghịch với anion OH^- :

Phản ứng điện cực : cực âm : $Pb + SO_4^{2-} = PbSO_4 + 2e$

cực dương : $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e = PbSO_4 + 2H_2O$

Phản ứng chung : $Pb + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-} = 2PbSO_4 + 2H_2O$

SĐĐ của mạch :

$$E = E_o + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{SO_4^{2-}} \cdot a^4_{H^+}}{a^2_{H_2O}} = E_o + \frac{RT}{F}\ln\frac{a^2_{H^+} \cdot a^4_{SO_4^{2-}}}{a_{H_2O}}$$

vì $a^2_{H^+} \cdot a_{SO_4^{2-}} = a_{H_2SO_4}$ là hoạt độ của H_2SO_4 chung nên SĐĐ của mạch có thể viết :

$$E = E_o + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}} = 2{,}04 + 0{,}059\log\frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}}$$

Trong accu chì, vì nồng độ H_2SO_4 rất đặc nên a_{H_2O} không đổi. Quá trình phản ứng dẫn đến tạo thành $PbSO_4$ ở cả hai điện cực. Lúc đó, nguồn điện hết.

Bây giờ, nếu ta dùng dòng điện ngoài cho vào accu đã hết điện, bắt accu hoạt động theo chiều ngược. Lúc này cực dương của accu nối với cực âm của dòng một chiều bên ngoài và có phản ứng điện cực.

$$PbSO_4 + 2H_2O = PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e.$$

Còn cực dương của dòng điện một chiều bên ngoài được nối với cực âm của accu :

$$PbSO_4 + 2e = Pb + SO_4^{2-}$$

Vì thế, hai điện cực của accu được phục hồi như cũ. Quá trình này được gọi là sự nạp điện cho accu. Vì vậy, accu được gọi là nguyên tố thứ cấp.

Mạch hóa học phức tạp. Cấu tạo mạch hóa học phức tạp như sau :

$$- M_I\ |M_IX||X_{II}X|M_{II} +$$

Giả dụ sự khuếch tán giữa hai dung dịch M_IX và $M_{II}X$ rất nhỏ có thể bỏ qua. Như vậy, khi đóng mạch, điện tử sẽ chuyển từ điện cực bên trái sang điện cực bên phải.

Điện cực bên trái lúc này là nguồn cung cấp điện tử do xảy ra phản ứng hòa tan kim loại M_I :

$$M_I \rightarrow M_I^{z+} + ze$$

Ở điện cực bên phải xảy ra phản ứng phóng điện ion M_{II}^{z+} : $M_{II}^{z+} + ze \rightarrow M_{II}$

Phản ứng tổng quát xảy ra trong mạch : $M_I + M_{II}^{z+} \longrightarrow M_I^{z+} + M_{II}$ và SĐĐ của pin hóa học phức tạp :

$$E = -\frac{\Delta\mu}{zF} = E_o + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{M_{II}^{z+}}}{a_{M_I^{z+}}}$$

với $E_o = \dfrac{\mu_{M_I} + \mu^o_{M_{II}^{z+}} - \mu^o_{M_I^{z+}} - \mu_{M_{II}}}{zF}$ là SĐĐ tiêu chuẩn của mạch hóa học.

Trong cách mạch hóa học phức tạp thường xảy ra quá trình chuyển ion qua màng ngăn từ dung dịch nọ sang dung dịch kia. Những mạch hóa học phức tạp gặp rất nhiều. Có thể nói là cứ kết hợp hai hệ ôxi hóa - khử lại với nhau là ta được một mạch hóa học phức tạp. Mạch hóa học phức tạp cổ điển nhất là pin Daniel - Jakobi : $- Zn|ZnSO_4||CuSO_4|Cu +$

Phản ứng điện cực cực - : $Zn = Zn^{2+} + 2e$

cực + : $Cu^{2+} + 2e = Cu$

Phản ứng chung : $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$

SĐĐ của pin Daniel - Jakobi : $E = E_o + \dfrac{RT}{2F}\ln\dfrac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$

Trong mạch hóa học phức tạp, hai điện cực kim loại khác nhau về thành phần hóa học có thể chỉ ngâm vào một (chứ không nhất thiết hai) dung dịch (thí dụ dung dịch axít). Điều đó cho thấy hai điện cực có thành phần hóa học khác nhau là điều kiện cốt yếu tạo thành pin hóa học. Xin nêu thí dụ sau đây : Dùng dung dịch HCl thay cho hai dung dịch $ZnSO_4$ và $CuSO_4$ trong pin Daniel - Jakobi ở trên : $- Zn|HCl|Cu+$

hay có thể viết : $- Zn|H^+|Cu +$

Như vậy, trong mạch này hoàn toàn không có chuyển ion qua màng ngăn dung dịch - dung dịch nên không có thế khuếch tán.

Phản ứng điện cực : cực - : $Zn = Zn^{2+} + 2e$

cực + : $2H^+ + 2e = H_2$

Phản ứng chung : $Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2$

SĐĐ của pin này :

$$E = E_o + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{H^+}^2}{a_{Zn^{2+}} \cdot P_{H_2}}$$

Khi hòa tan, ion Zn^{2+} tan vào dung dịch, bám sát bề mặt điện cực tạo thành lớp điện kép ngăn cản phản ứng hòa tan Zn ở cực âm, còn ở cực dương, những phân tử H_2 tạo thành một lớp bọt khí hiđro trên điện cực đồng ngăn cản phản ứng giải phóng hiđro. Vì vậy, SĐĐ của pin cứ giảm dần. Để làm cho Zn^{2+} tan vào dung dịch chứ

không bám lên bề mặt kẽm, người ta cho NH_3 vào để tạo phức amoniacat kẽm : $Zn^{2+} + 2NH_3 = [Zn(NH_3)_2]^{2+}$

Như vậy, trong pin trên, đáng lẽ dùng dung dịch HCl thì bây giờ dùng NH_4Cl vì trong dung dịch amoni clorua có cân bằng : $NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$ (HCl làm nhiệm vụ dung dịch của pin như trên, còn NH_3 tạo amonicat kẽm). Để tránh bọt khí hiđro trên bề mặt đồng người ta dùng một chất oxi hóa nào đó để khử hiđro trở lại thành H^+ (thí dụ dùng MnO_2) :

$$2MnO_2 + H_2 = Mn_2O_3 + H_2O$$

Sau khi cho các chất chống bọt khí H_2 và chống tạo lớp kép ở hai điện cực, pin trên trở thành : $- Zn|NH_4Cl|MnO_2, Cu +$

Đồng lúc này chỉ còn đóng vai trò dây dẫn. Để tiết kiệm đồng ta dùng cacbon làm điện cực cacbon : $-Zn|NH_4Cl|MnO_2, C, Cu +$

Pin này được gọi là pin Le Clanché, loại pin Văn điển, pin con thỏ mà các nhà máy pin đang sản xuất. Tổ hợp các phản ứng trên, ta thấy phản ứng tạo dòng điện trong pin Le Clanché như sau :

$$Zn + 2NH_4Cl + 2MnO_2 = Zn(NH_3)_2Cl_2 + Mn_2O_3 + H_2O$$

4. Mạch nồng độ (pin nồng độ)

Mạch nồng độ là mạch điện hóa gồm hai điện cực ngâm vào hai dung dịch có nồng độ khác nhau, hoặc là mạch có hai điện cực có cùng bản chất hóa học nhưng có nồng độ điện cực khác nhau.

Mạch nồng độ loại I. Pin nồng độ loại I là pin điện hóa có nồng độ chất phản ứng khác nhau ở hai điện cực. Pin hốn hống, pin điện cực khí... là những thí dụ về pin nồng độ loại I. Cấu tạo pin hốn hống có thể viết

$$- Hg,M\ (a_1)\ |MA|\ (a_2)\ M,Hg +$$

Nếu $a_1 > a_2$ thì điện cực trái là âm, điện cực phải là điện cực dương. Phản ứng điện cực :

$$M(Hg)_{a_1} \rightarrow M^{z+} + ze + Hg \text{ ở cực âm}$$

$$M^{z+} + ze + Hg \rightarrow M(Hg)_{a_2} \text{ ở cực dương}$$

Phản ứng chung xác định dòng chạy qua mạch : $M\ (Hg)_{a_1} \rightarrow M(Hg)_{a_2}$

Cũng tính toán như trên, ta thấy SĐĐ của pin bằng :

$$E = -\frac{\Delta\mu}{zF} = \frac{\mu^o_{a_1} - \mu^o_{a_2}}{zF} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_1}{a_2}$$

Vì $\mu^o_{a_1} = \mu^o_{a_2}$ đều là hóa thế của kim loại M trong hốn hống nên : $E = \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_1}{a_2}$

Thí dụ 1. Thiết lập công thức SĐĐ của pin hốn hống Cd sau :

$$- (Hg)\ Cd|CdSO_4|\ Cd(Hg) +$$

$$a_1 > a_2$$

Phản ứng điện cực : cực âm : $(Hg)Cd \longrightarrow \underset{a_1}{Cd^{2+}} + 2e + Hg$

cực dương : $Hg + Cd^{2+} + 2e \longrightarrow \underset{a_2}{Cd(Hg)}$

Phản ứng chung : $\underset{a_1}{Cd(Hg)} \longrightarrow \underset{a_2}{Cd(Hg)}$

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Thí dụ 2. Pin nồng độ tạo thành từ điện cực khí : $- (Pt)H_2 | HCl | H_2(Pt) +$ ($P_1 > P_2$)

Phản ứng điện cực : cực âm : $1/2\ H_2\ (P_1) \rightarrow H^+ + e$

cực dương : $H^+ + e \rightarrow 1/2\ H_2\ (P_2)$

Phản ứng chung : $\underset{P_1}{1/2\ H_2} \rightarrow \underset{P_2}{1/2\ H_2}$

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Thí dụ 3. Điện cực khí thuận nghịch với anion như điện cực halogen (Cl_2, Br_2... -) cho ta pin nồng độ loại I sau : $- (Pt)\ Cl_2 | HCl | \underset{P_1}{Cl_2}(Pt) + \underset{P_2}{}$

cực âm : $Cl^- \rightarrow 1/2\ \underset{P_1}{Cl_2} + e$

cực dương : $1/2\ Cl_2 + e \rightarrow \underset{P_2}{Cl^-}$

Phản ứng chung : $1/2\ Cl_2 \rightarrow 1/2\ Cl_2$

($P_2 > P_1$)

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Cần lưu ý, trong trường hợp pin nồng độ loại I thuận nghịch với anion, điện cực có áp suất riêng phần lớn hơn là điện cực dương (ngược với trường hợp pin nồng độ loại I thuận nghịch với anion).

Mạch nồng độ loại II. Nguyên tố ganvani có nồng độ dung dịch khác nhau được gọi là pin nồng độ loại II (các yếu tố điện cực, bản chất hóa học đóng vai trò ít quan trọng). Pin nồng độ loại II cũng được phân thành pin nồng độ loại II thuận nghịch với cation và pin nồng độ loại II thuận nghịch với anion.

Pin nồng độ loại II thuận nghịch với cation có sơ đồ cấu tạo như sau :

$$- M | MX | | MX | M +$$

($a_1 < a_2$)

SĐĐ của pin nồng độ loại II xuất hiện là do quá trình chuyển chất điện li từ nơi có nồng độ cao sang nơi có nồng độ thấp. Vì vậy, pin nồng độ loại II còn gọi là pin có nối chất lỏng.

Phản ứng điện cực : cực âm : $M \rightarrow \underset{a_1}{M^{z+}} + ze$

cực dương : $\underset{a_2}{M^{z+}} + ze \rightarrow M$

Phản ứng chung $\underset{a_2}{M^{z+}} \rightarrow \underset{a_1}{M^{z+}}$

Bằng cách tính tương tự trên ta tìm được SĐĐ của pin nồng độ loại II thuận nghịch với cation :

$$E = -\frac{\Delta\mu}{zF} = \frac{\mu^{o}_{a_2} - \mu^{o}_{a_1}}{zF} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_2}{a_1}$$

Nhưng $\mu^{o}_{a_2} = \mu^{o}_{a_1}$ vì đều là hóa thế của cùng một kim loại nên :

$$E = \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_2}{a_1}$$

Nếu hai điện cực làm từ hai kim loại khác nhau thì SĐĐ bằng :

$$E = E_o + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_2}{a_1}$$

Thí dụ 1. Tính SĐĐ của nguyên tố ganvani sau :

$$- Cu|\ CuSO_4\ ||\ CuSO_4\ |\ Cu +$$
$$a_1 = 0,01 \quad a_2 = 0,10$$

$$E = \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_2}{a_1} = \frac{0,059}{2}\log\frac{0,1}{0,01} = 0,0296V$$

Thí dụ 2. Tính SĐĐ của nguyên tố ganvani sau đây :

$$- Zn\ |\ ZnCl_2\ ||\ CdCl_2\ |\ Cd +$$
$$a_1 = 0,005M \quad a_2 = 2M$$

Biết $\varphi^{o}_{Cd^{2+}/Cd} = -0,402V$; $\varphi^{o}_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763V$; $f_{\pm CdCl_2} = 0,044$;

$f_{\pm ZnCl_2} = 0,789$;

SĐĐ của pin này bằng :

$$E = \varphi^{o}_{Cd^{2+}/Cd} - \varphi^{o}_{Zn^{2+}/Zn} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{C_2 \cdot f_{\pm 2}}{C_1 \cdot f_{\pm 1}} = -0,402 - (-0,763) + \frac{0,059}{2}\log\frac{2.0,044}{0,005.0,789} = 0,4V$$

Pin nồng độ loại II có điện cực thuận nghịch với anion có sơ đồ cấu tạo như sau :

$$- X|X^-(a_1)||X^-(a_2)|X +$$

Ngược với trường hợp pin nồng độ thuận nghịch với cation, dung dịch có nồng độ lớn hơn là cực âm, dung dịch có nồng độ nhỏ hơn là cực dương.

Phản ứng điện cực : cực âm : $X^{z-}_{a_1} = X + ze$

cực dương : $X + ze = X^{z-}_{a_2}$

Phản ứng chung : $X^{z-}_{a_1} \rightarrow X^{z-}_{a_2}$

SĐĐ của pin bằng : $E = -\frac{\Delta\mu}{zF} = \frac{\mu^o_{a_1} - \mu^o_{a_2}}{zF} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_1}{a_2} = E_o + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_1}{a_2}$

Nếu $\mu^o_{a_1}$ và $\mu^o_{a_2}$ đều là hóa thế của một chất điện li thì SĐĐ bằng :

$$E = \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_1}{a_2}$$

Thí dụ 3. Thiết lập biểu thức tính SĐĐ của pin nồng độ sau :

$$Ag, AgCl|HCl||HCl|AgCl, Ag$$
$$a_1 > a_2$$

Nếu $a_1 > a_2$ thì điện cực bên trái âm, bên phải : dương.

Phản ứng điện cực : cực âm : $Ag + Cl^- \rightarrow AgCl + e$ (a_1)

cực dương : $AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-$ (a_2)

Phản ứng chung : $Cl^-\ (a_1) \rightarrow Cl^-\ (a_2)$

Biến thiên hóa thế của pin : $\Delta\mu = \mu_{a_2} - \mu_{a_1}$

SĐĐ của pin $E = -\frac{\Delta\mu}{F} = \frac{\mu^o_{a_1} - \mu^o_{a_2}}{F} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_1}{a_2}$

vì $\mu^o_{a_1} = \mu^o_{a_2}$ nên : $E = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_1}{a_2}$

§20. Thế khuếch tán

Khi hai dung dịch chất điện li tiếp xúc với nhau, ở chỗ tiếp xúc xuất hiện một hiệu điện thế do quá trình chuyển ion qua ranh giới tiếp xúc gây nên. Hiệu thế này được gọi là thế khuếch tán.

Thế khuếch tán của pin nồng độ loại II thuận nghịch với cation. Giả dụ ta có pin nồng độ thuận nghịch với cation như sau :

$$- Ag\ |AgNO_3\ (a_1)\ :\ AgNO_3\ (a_2)|Ag +$$

hay

$$- Ag|Ag^+\ (a_1)\ :\ Ag^+\ (a_2)|Ag +$$

Nếu bỏ qua thế khuếch tán, SĐĐ của pin này được tính như sau :

cực âm : $Ag \rightarrow Ag^+_{(a_1)}$

cực dương : $Ag^+_{(a_2)} + e \rightarrow Ag$

Phản ứng chung : $Ag^+ (a_2) \rightarrow Ag^+ (a_1)$

SĐĐ của pin này bằng :

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \qquad (20.1)$$

Bây giờ ta tính riêng thế khuếch tán của pin nồng độ thuận nghịch với cation. Khi cho dòng điện có 1 faradây đi qua hệ, ở cực dương sẽ giải phóng 1 đương lượng gam cation. Dưới tác dụng của điện trường t_+ đương lượng gam cation chuyển từ cực âm sang cực dương qua ranh giới tiếp xúc hai dung dịch và t_- đương lượng anion chuyển từ cực dương sang cực âm qua ranh giới này. Như vậy, nếu 1 đương lượng gam cation bị giải phóng ở cực dương thì t_+ đương lượng gam cation chuyển từ cực âm sang. Lượng ction, bị hao hụt ở cực dương là $1 - t_+$ (nhưng $t_+ + t_- = 1$) nên $1 - t_+ = t_-$. Trong khi đó, anion từ cực dương sang cực âm. Vậy, cứ 1 faradây đi qua thì cực dương sẽ hụt t_- đương lượng.

Trong nhiệt điện học ta biết rằng công chuyển 1 mol chất trong quá trình đẳng nhiệt bằng :

$$A = -RT\ln \frac{\text{nồng độ}_{\text{cuối}}}{\text{nồng độ}_{\text{đầu}}}$$

Công chuyển 1 đương lượng gam từ cực âm sang cực dương qua ranh giới tiếp xúc giữa hai dung dịch bằng :

$$A_1' = -RT\ln \frac{[\text{cation}]_{\text{cuối}}}{[\text{cation}]_{\text{đầu}}}$$

đối với trường hợp hệ đang nghiên cứu ở trên, A_1' bằng :

$$A_1' = -RT\ln \frac{[Ag^+]_{\text{cuối}}}{[Ag^+]_{\text{đầu}}}$$

Công chuyển t_+ đương lượng gam cation này bằng :

$$A_1 = t_+A_1' = -t_+RT\ln \frac{[\text{cation}]_{\text{cuối}}}{[\text{cation}]_{\text{đầu}}} = -t_+RT\ln \frac{[Ag^+]_{\text{cuối}}}{[Ag^+]_{\text{đầu}}}$$

Tương tự, công chuyển đương lượng gam anion qua ranh giới tiếp xúc hai dung dịch :

$$A_2 = t_-A_2' = -t_-RT\ln \frac{[\text{cation}]_{\text{cuối}}}{[\text{cation}]_{\text{đầu}}} = -t_-RT\ln \frac{[Ag^+]_{\text{cuối}}}{[Ag^+]_{\text{đầu}}}$$

Ở đây, $[Ag^+]_{\text{cuối}} = áa_2^+$; $[Ag^+]_{\text{đầu}} = a_1^+$; $[NO_3^-]_{\text{cuối}} = a_1^-$; $[NO_3^-]_{\text{đầu}} = a_2^-$;

Thay vào A_1 và A_2 ở trên, ta có :

$$A_1 = -t_+RT\ln\frac{a_2^+}{a_1^+} \; ; \; A_2 = -t_-RT\ln\frac{a_1^-}{a_2^-}$$

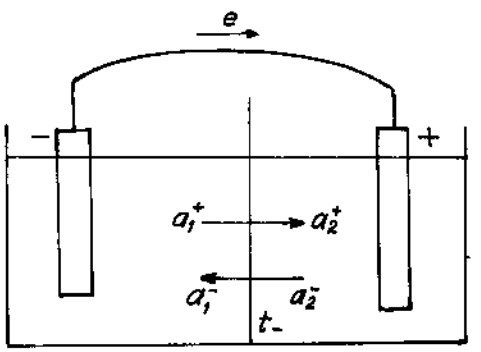
Công chung chuyển ion trong hệ bằng tổng hai công này.

$$A = A_1 + A_2 = -t_+RT\ln\frac{a_2^+}{a_1^+} - t_-RT\ln\frac{a_1^-}{a_2^-}$$

Nhưng $a_1^- = a_1^+ = a_1$; $a_2^- = a_2^+ = a_2$ nên :

$$A = -t_+RT\ln\frac{a_2^+}{a_1^+} - t_-RT\ln\frac{a_1^+}{a_2^+} =$$

$$= -t_+RT\ln\frac{a_2^+}{a_1^+} + t_-RT\ln\frac{a_2^+}{a_1^+} = (t_- - t_+)\,RT\ln\frac{a_2^+}{a_1^+}$$



Hình 20.1. Sơ đồ chuyển ion qua màng ngăn để tính thế khuếch tán.

Biết rằng $t_- = \frac{V}{U+V}$; $t_+ = \frac{U}{U+V}$, ta được :

$$A = \frac{V-U}{U+V}RT\ln\frac{a_2^+}{a_1^+}$$

Công điện chuyển các ion này bằng : $A = -zF\varphi_{kt}$, suy ra :

$$\varphi_{kt} = \frac{U-V}{U+V}\cdot\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_2^+}{a_1^+} = \frac{U-V}{U+V}\cdot\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_2}{a_1} \qquad (20.2)$$

Biểu thức (20.2) là biểu thức tính thế khuếch tán cho pin nồng độ loại II có điện cực thuận nghịch với cation. SĐĐ toàn phần của pin nồng độ loại II có cả thế khuếch tán bằng :

$$E_{chung} = E + \varphi_{kt} = \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_2}{a_1} + \frac{U-V}{U+V}\cdot\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_2}{a_1} = \frac{2U}{U+V}\cdot\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_2}{a_1}$$

$$E_{chung} = 2t_+\cdot\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_2}{a_1} \qquad (20.3)$$

Thế khuếch tán của pin nồng độ loại II thuận nghịch với anion. Ta xét cụ thể vào mạch anion sau :

$$\begin{array}{ccccc} Ag|AgCl|HCl & \vdots & HCl & | & Ag + \\ a_2 & > & a_1 & & \end{array}$$

Pin này còn có thể viết : $\begin{array}{ccccc} -Ag, AgCl & | & Cl^- & \vdots & Cl^- \;|\; AgCl, Ag + \\ & & a_2 & > & a_1 \end{array}$

Ở đây, ion Cl^- chuyển từ nơi có nồng độ cao sang nơi có nồng độ thấp. Trong trường hợp bỏ qua thế khuếch tán thì SĐĐ của pin này tính như sau :

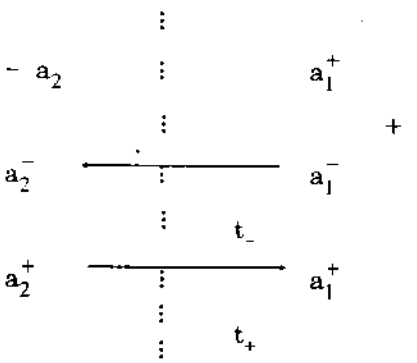
Phản ứng điện cực : cực âm : $Cl^- \rightarrow 1/2\ Cl_2 + e$

cực dương : $1/2\ Cl_2 + e \rightarrow Cl^-$

Phản ứng chung : $Cl^-\ (a_2) \rightarrow Cl^-\ (a_1)$

suy ra : $E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}$ (trong trường hợp này z = 1).

Từ phản ứng điện cực ta thấy : ở cực âm, ion Cl^- càng ngày càng giảm đi (do biến thành Cl_2) ; còn ở cực dương, ion Cl^- tăng lên (do Cl_2 biến thành ion Cl^-). Vì vậy, ion Cl^- tăng dần ở cực dương còn ion Cl^- lại giảm dần ở cực âm nên ion Cl^- sẽ chuyển từ cực dương có nồng độ a_1^- sang cực âm có nồng độ a_2^-, Ion H^+ chuyển từ bên trái có nồng đô a_2^+ sang bên phải có nồng độ a_1^+ :



Công chuyển t_+ đương lượng gam cation H^+ bằng :

$$A_1 = -t_+ . RT \ln \frac{a_1^+}{a_2^+}$$

Công chuyển t_- đương lượng gam anion Cl^- bằng :

$$A_2 = -t_- RT \ln \frac{a_2^-}{a_1^-}$$

Công chung bằng :

$$A = A_1 + A_2 = -t_+ . RT \ln \frac{a_1^+}{a_2^+} - t_- . RT \ln \frac{a_2^-}{a_1^-}$$

Nhưng $a_1^- = a_1^+ = a_1$; $a_2^- = a_2^+ = a_2$ nên suy ra :

$$A = (t_+ - t_-) . RT \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Công điện $A = -zF\varphi_{kt}$ suy ra thế khuếch tán bằng :

$$\varphi_{kt} = \frac{V - U}{U + V} \cdot \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Ta xét trường hợp tổng quát khi hai chất lỏng chứa các chất điện li khác nhau tiếp xúc nhau như trong trường hợp pin Daniel – Jakobi, dung dịch $ZnSO_4$ tiếp xúc với $CuSO_4$. Giả dụ cho dung dịch chứa các loại ion khác có nồng độ C_1, C_2, ... C_i mol/lít tiếp xúc với dung dịch thứ hai chứa các loại ion có nồng độ $C_1 + dC_1$, $C_2 + dC_2$, ... $C_i + dC_i$. Khi chuyển 1 farađây qua mạch này, mỗi loại ion sẽ chuyển t_i/z_i phần mol của mình qua ranh giới phân chia giữa hai dung dịch (t_i – số vận tải của ion i). Sự tăng năng lượng tự do khi chuyển ion i từ dung dịch có nồng độ C_i sang dung dịch có nồng độ $C_i + dC_i$ bằng :

$$dG_i = \frac{t_i}{z_i}[(\mu_i + d\mu_i) - \mu_i] = \frac{t_i}{z_i} d\mu_i$$

Trong đó μ_i và $d\mu_i$ là hóa thế của cấu tử i trong cả hai dung dịch. Sự biến thiên năng lượng tự do của tất cả các dạng ion từ 1 đến i khi chuyển 1 farađây qua mạch bằng :

$$\Delta G = \sum_i \frac{t_i}{z_i} d\mu_i$$

vì $\mu_i = \mu_i^o + RT\ln a_i$ nên $\Delta G = \sum_i \frac{t_i}{z_i} RT\ln a_i$

Khi cộng, cần chú ý đến dấu của các ion, vì các ion âm và dương chuyển động ngược chiều nhau. Nếu nồng độ các ion trong cả hai dung dịch không khác nhau lắm thì $d\varphi_{kt}$ là thế ở chỗ tiếp xúc của các dung dịch. ΔG khi chuyển 1 farađây qua mạch bằng $-Fd\varphi_{kt}$. Từ đó suy ra

$$d\varphi_{kt} = -\frac{RT}{F}\sum_i \frac{t_i}{z_i} d\ln a_i$$

Nếu hoạt độ các ion trong cả hai dung dịch khác nhau rất nhiều thì thế khuếch tán tổng cộng bằng :

$$\varphi_{kt} = \int d\varphi_{kt} = -\frac{RT}{F}\int_{C_2}^{C_1}\sum_i \frac{t_i}{z_i} d\ln a_i \qquad (20.4)$$

Biểu thức (20.4) là dạng chung của phương trình thế khuếch tán đối với hai dung dịch. Thí dụ, nếu cả hai dung dịch đều chứa một loại chất điện li 1 – 1 thì phương trình (20.4) có dạng :

$$\varphi_{kt} = \frac{RT}{F}\int_{C_2}^{C_1}\frac{t_+}{z_+} d\ln a_+ + \frac{RT}{F}\int_{C_2}^{C_1}\frac{t_-}{z_-} d\ln a_- = -\frac{t_+}{z_+}\cdot\frac{RT}{F}\ln\frac{(a_+)_1}{(a_+)_2} + \frac{t_-}{z_-}\cdot\frac{RT}{F}\ln\frac{(a_-)_1}{(a_-)_2}$$

Để tính thế khuếch tán ta còn sử dụng phương trình Henderson (là dạng khác của phương trình (20.4)).

$$\varphi_{kt} = -\frac{RT}{F}\cdot\frac{\sum(\lambda_i^o/z_i)(C_i^{II} - C_i^I)}{\sum\lambda_i^o(C_i^{II} - C_i^I)}\ln\frac{\sum\lambda_i^o C_i^I}{\sum\lambda_i^o C_i^{II}} \qquad (20.5)$$

Trong đó λ_i^o là linh độ giới hạn của ion i : C_i^I - nồng độ ion i trong dung dịch I ; C_i^{II} - nồng độ ion trong dung dịch II. Công thức (20.5) là công thức (20.4) khi thay hoạt độ bằng nồng độ :

$$t_i = \lambda_i / \sum \lambda_i^o.$$

Phương trình Henderson cũng có thể viết như sau :

$$\varphi_{kt} = -\frac{RT}{F} \cdot \frac{(U_I - V_I) - (U_{II} - V_{II})}{(U_I' + V_I') - (U_{II}' + V_{II}')} \ln \frac{U_I' + V_I'}{U_{II}' + V_{II}'} \qquad (20.6)$$

Trong đó :

$$U_I = \sum (C_+ \cdot u_+)_I ; \qquad V_I = \sum (C_- \cdot v_-)_I$$

$$U_I' = \sum (C_+ \cdot z_+ \cdot u_+)_I ; \qquad V' = \sum (C_- \cdot z_- \cdot v_-)_I$$

và $C_+.C_-$ là nồng độ mol/lít của cation và anion tương ứng ; u_+, u_- là linh độ ion : z_+, z_- : hóa trị của chúng. Số I, II chỉ dung dịch I, II.

Nếu hai dung dịch tiếp xúc với nhau đều chứa cùng 1 chất điện li 1 - 1 có cùng nồng độ khác nhau thì :

$$U_I = U_I' = C_I u_+ ; \qquad V_I = V_I' = C_I v_- ;$$

$$U_{II} = U_{II}' = C_{II} \cdot u_+ ; \qquad V_{II} = V_{II}' = C_{II} v_- ;$$

Thay vào phương trình (20.6) ta được :

$$\varphi_{kt} = -\frac{RT}{F} \cdot \frac{u_+ - v_-}{u_+ + v_-} \ln \frac{C_I}{C_{II}} \qquad (20.7)$$

Trong trường hợp hai dung dịch có nồng độ giống nhau và có một ion chung như NaCl 0,1 N và KCl 0,1N thì :

$$U_I = U_I' = C \cdot u_{+(I)} ; \text{ và } \quad V_I = V_I' = C v_- ;$$

$$U_{II} = U_{II}' = C.u_{+(II)} ; \text{ và } \quad V_{II} = V_{II}' = C v_- ;$$

Đặt vào phương trình (20.6) ta được :

$$\varphi_{kt} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{u_{+(I)} + v_-}{u_{+(II)} + v_-} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \qquad (20.8)$$

trong đó λ_I và λ_{II} là độ dẫn điện của hai dung dịch này :

Phương trình (20.8) là phương trình Lewis - Sergent.

Thí dụ 1. Tính thế khuếch tán giữa hai dung dịch NaCl 0,01N và 0,001N. Cho hệ số hoạt độ trung bình của NaCl 0,01 N bằng 0,903, của NaCl 0,001 N bằng 0,94. Cho linh độ ion Na^+ bằng 43,5 $om^{-1}.cm^2$, của Cl^- bằng 65,5 $om^{-1}.cm^2$.

Sử dụng công thức (20.7) ta được :

$$\varphi_{kt} = \frac{43,5 - 65,5}{43,5 + 65,5} 0,058 \log \frac{0,01 \cdot 0,903}{0,001 \cdot 0,94} = -0,0116V$$

Thí dụ 2. Tính SĐĐ của pin sau đây ở 18°C :

$$- (Pt)H_2 \mid KOH\ 0{,}001N \mid KCl\ 0{,}001N \mid HCl\ 0{,}001N \mid H_2(Pt) +$$

cho $f_{\pm}$ của HCl và KCl bằng 1. Tích số ion của nước bằng $1{,}2.10^{-14}$

$\lambda_{H^+} = 315\,\Omega m^{-1}.cm^2$, $\lambda_{Cl^-} = 65{,}5\,\Omega m^{-1}.cm^2$, $\lambda_{K^+} = 64{,}9\,\Omega m^{-1}.cm^2$, $\lambda_{OH^-} = 174\,\Omega m^{-1}.cm^2$.

Sử dụng công thức Lewis – Sergent để tính hai thế khuếch tán trong mạch này :

Trên ranh giới HCl 0,001 N : KCl 0,001 N.

$$\varphi_{kt}^{'} = -\frac{RT}{F}\ln\frac{\lambda_I}{\lambda_{II}} = -0{,}058\log\frac{315+65{,}5}{64{,}9+65{,}5}$$

Trên ranh giới KOH 0,001 N : KCl 0,001 N ta có :

$$\varphi_{kt}^{''} = -0{,}058\log\frac{64{,}9+174}{64{,}9+65{,}5}$$

Nồng độ ion H^+ trong dung dịch 0,001N KOH bằng :

$$a_{H^+} = \frac{K_{nc}}{a_{OH^-}} = \frac{1{,}2.10^{-14}}{10^{-3}}$$

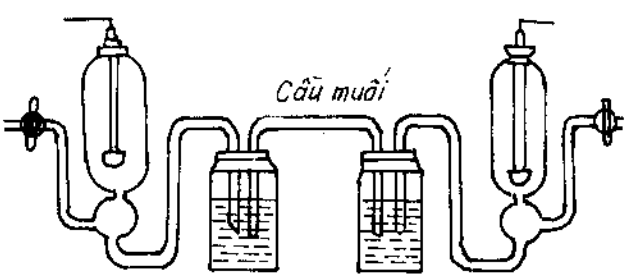
SĐĐ của hệ không có thế khuếch tán :

$$E = \frac{RT}{F}\ln\frac{(a_{H^+})\ đặc}{(a_{H^+})\ loãng} = 0{,}058\log\frac{0{,}001}{1{,}2.10^{-14+3}}$$

SĐĐ của cả mạch bằng :

$$E_{chung} = E + \varphi_{kt}^{'} + \varphi_{kt}^{''}$$

$$E_{chung} = 0{,}058\log\frac{0{,}001}{\frac{1{,}2.10^{-14}}{10^{-3}}} - 0{,}058\log\frac{315+65{,}5}{64{,}9+65{,}5} - 0{,}058\log\frac{64{,}9+174}{64{,}9+65{,}5} = 0{,}417V$$



Hình 20.2. Mạch có cầu muối.

Cách tránh thế khuếch tán :

a) Từ các phương trình thế khuếch tán (20.2) ta thấy :

Nếu U = V thì $\varphi_{kt} = 0$. Cho nên, để tránh thế khuếch tán người ta dùng cầu muối. Cầu muối là một ống hình chữ U đựng aga chứa chất điện li có linh độ cation bằng linh độ anion U = V như KCl, NH_4NO_3.

Đối với các dung môi không nước, người ta dùng các dung dịch trung gian chứa NaCl trong rượu metylic hay KCNS trong rượu etylic làm cầu muối. Ngoài ra, Nernst còn đề nghị cách tránh thế khuếch tán như sau :

Thêm vào cả hai dung dịch một chất điện li lạ có nồng độ lớn hơn nồng độ các chất điện li khác của pin nồng độ, vì, lúc này, toàn bộ dòng điện là do các ion chất điện li lạ này chuyển đi.

b) Dùng mạch hóa học kép.

Pin hóa học còn gọi là pin (mạch) nồng độ loại II không nối chất lỏng. Đây là cách tránh thế khuếch tán hoàn hảo nhất. Pin nồng độ loại này chẳng qua là hai pin hóa học có nồng độ dung dịch khác nhau được mắc xung đối với nhau.

Thí dụ, mắc xung đối hai pin hóa học.

$$Ag, AgCl \mid HCl \mid H_2(Pt)$$

có nồng độ HCl khác nhau như sau :

$$- Ag, AgCl \mid \underset{a_1}{HCl} \mid H_2 (Pt) \text{ ----- } (Pt)H_2 \mid \underset{a_2}{HCl} \mid AgCl, Ag +$$

$$a_1 < a_2$$

Ta xét từng mạch riêng : $- (Pt)\ H_2 \mid HCl \mid AgCl, Ag +$

cực âm : $1/2\ H_2 \rightarrow H^+ + e$

cực dương : $AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-$

Phản ứng chung : $1/2\ H_2 + AgCl \rightarrow H^+ + Ag + Cl^-$

$$\Delta\mu = -\frac{1}{2}\mu_{H_2} - \mu_{AgCl} + \mu_{H^+} + \mu_{Ag} + \mu_{Cl^-}$$

$$= -\frac{1}{2}\mu^o_{H_2} - \mu_{AgCl} + \mu^o_{H^+} + \mu_{Ag^+} + \mu^o_{Cl^-} - RT\ln P^{1/2}_{H_2} + RT\ln a_{H^+} + RT\ln a_{Cl^-}$$

SĐĐ của mạch : ($\Delta\mu = - FE$)

$$E = E_o + \frac{RT\ln}{F}\frac{\sqrt{P_{H_2}}}{a_{Cl^-} \cdot a_{H^+}} = E_o + \frac{RT}{F}\ln\frac{P^{1/2}_{H_2}}{a^2_{HCl}}$$

Vì $P_{H_2} = 1$ atm nên : $E = E_o - \frac{2RT}{F}\ln a_{HCl}$

Bây giờ ta xét vào mạch hóa học kép ở trên. Mạch này được coi như hai mạch hóa học mắc xung đối, mỗi mạch có một SĐĐ bằng :

$$E_1 = E_o - \frac{2RT}{F}\ln a_1$$

$$E_2 = E_o - \frac{2RT}{F}\ln a_2$$

a_1, a_2 là hoạt độ HCl trong dung dịch 1 và 2 ở trên. Vì $a_2 > a_1$ nên $E_1 > E_2$ SĐĐ của pin mắc xung đối bằng :

$$E = E_1 - E_2 = \frac{2RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1}$$

hay viết tổng quát, ta có :

$$E = \frac{\gamma RT}{zF}\ln\frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}}\ \frac{\gamma RT}{zF}\ln\frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}}$$

Phản ứng xảy ra trong mạch hóa học kép :

Ở cực âm của mạch kép : cực âm : $1/2\ H_2 \rightarrow H^+ + e$ (a_1)

cực dương : $AgCl + e \rightarrow Cl^- + Ag$ (a_1)

Ở cực dương của mạch kép : cực âm : $Cl^- + Ag \rightarrow AgCl$. ($a_2$)

cực dương : $H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2}H_2$ (a_2)

Phản ứng chung của cả hai phương trình này : $H^+ + Cl^- \rightarrow H^+ + Cl^-$

hay $HCl\ (a_2) \rightarrow HCl\ (a_1^-)$ $a_2 \quad a_2 \quad a_1 \quad a_1$

Trong pin nồng độ mạch kép mắc xung đối ta không hề thấy thế khuếch tán.

§21. Ứng dụng phương pháp đo SĐĐ

1. Tính hệ số hoạt độ trung bình

Phương pháp đo SĐĐ là phương pháp xác định hệ số hoạt độ trung bình phổ biến nhất. Muốn xác định $f_\pm$, người ta thiết lập một mạch không có chuyển vận (không nối chất lỏng) bao gồm một điện cực thuận nghịch với anion, một điện cực thuận nghịch với cation ngâm vào cùng một dung dịch chất điện li. Thí dụ, nếu chất điện li là HCl thì

$$-\ (Pt)H_2 \mid HCl \mid AgCl, Ag\ +$$

SĐĐ của mạch này bằng :

$$E = \varphi_{AgCl} - \varphi_{H_2} = (\varphi^\circ_{AgCl} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}) - \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} = \varphi^\circ_{AgCl} - \frac{2RT}{F}\ln a_{HCl}$$

Nhưng $a_{HCl} = f_\pm HCl \cdot C_{HCl}$ nên $E = \varphi^\circ_{AgCl} - \frac{2RT}{F}\ln f_\pm \cdot C$

Biến đổi phương trình này, ta được :

$$E + 0{,}1183\ \log C = \varphi^\circ_{AgCl} - 0{,}1183 \log f_\pm$$

Vẽ đồ thị $E + 0{,}1183\ \log C$ theo C. Ngoại suy đồ thị đến $C = 0$ ta tìm được $E_o = \varphi^\circ_{AgCl}$. Sau khi xác định được E_o ta có thể tính được $f_\pm$ của HCl ở một nồng độ bất kì.

Thí dụ : Tính $f_\pm$ của ion đối với dung dịch HCl 0,1 molan. Cho E = 0,3524 V ;

$$\varphi^\circ_{AgCl} = 0{,}2224 V.$$

Ta có : $0{,}3524\ V = 0{,}2224\ V - 0{,}1183\ \log 0{,}1 - 0{,}1183\ \log f_\pm$

$$\log f_\pm = \frac{-0{,}3524 + 0{,}2224 + 0{,}1183}{0{,}1183} = 0{,}0189$$

$$f_\pm = 0{,}798$$

2. Xác định số vận tải ion

Để xác định số vận tải ion, ta đo hiệu thế hai đầu của pin (mạch) nồng độ có nối chất lỏng. Nếu biết hệ số hoạt độ (và biết $a_{\pm}$) trong dung dịch nghiên cứu thì có thể tính số vận tải theo phương trình :

$$E = 2t_- \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} \qquad (21\text{–}1)$$

nếu điện cực thuận nghịch với cation, hoặc bằng công thức :

$$E = 2t_+ \cdot \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

nếu điện cực thuận nghịch với anion. Khi xác định số vận tải ta có thể tránh không cần biết trước hệ số hoạt độ trung bình trong dung dịch nghiên cứu. Muốn vậy, ta phải đo hiệu thế trong các pin nồng độ có nối chất lỏng :

$M|M^{z+} : M^{z+}|M$ (ta kí hiệu là I) và mạch hóa học k

$$M \mid \overset{a_1}{MA} \mid Pt - Pt \mid X \mid \overset{a_2}{MA} \mid M$$

(kí hiệu là II). Từ phương trình trên suy ra :

$$E_I/E_{II} = t_-$$

3. Xác định tích số tan của muối khó tan

Để xác định tích số tan của muối AgCl ta phải dùng mạch nồng độ có điện cực AgCl :

$$- Ag \mid AgCl \mid KCl \mid NH_4NO_3 \mid AgNO_3 \mid Ag +$$

Điện cực bên trái là điện cực loại hai, thế của nó được xác định theo công thức (17.4), điện cực bên phải là điện cực loại một, thế của nó được xác định theo công thức (17.1). SĐĐ của mạch này bằng :

$$E = \varphi^{\circ}_{Ag/Ag^+} - \varphi^{\circ}_{Ag/AgCl} + \frac{RT}{F} \ln (a_{Ag^+})'' \cdot (a_{Cl^-})'$$

trong đó

$$\varphi^{\circ}_{Ag/AgCl} = \varphi^{\circ}_{Ag/Ag^+} - \frac{RT}{F} \ln L_{AgCl}$$

suy ra :

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{Ag^+})'' \cdot (a_{Cl^-})'}{L_{AgCl}}$$

Giải phương trình này theo L_{AgCl} ế biết E, $(a_{Ag^+})''$ và $(a_{Cl^-})'$ ta dễ dàng tính được L_{AgCl^-}

4. Xác định hằng số cân bằng của phản ứng ion

Chẳng hạn, xác định hằng số phân li của axit yếu HA :

$$K_{pl} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} \qquad (21.2)$$

Để tìm K_{pl}, ta thiết lập mạch điện hóa không chuyển :

$$- Pt, H_2 \mid HA\ (m) \mid NaA, \mid NaCl \mid AgCl, Ag \mid Pt +$$

trong đó NaA là muối hòa tan hoàn toàn của axit HA.

Phản ứng điện cực : cực âm : $\frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons H^+ + e$

cực dương : $AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$

Phản ứng chung : $AgCl + \frac{1}{2}H_2 = Ag + HCl$

Do đó, SĐĐ của mạch này bằng :

$$E = E_o - \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}) \qquad (21.3)$$

trong đó E_o là thế điện cực của điện cực AgCl, vì điện cực hidro tiêu chuẩn bằng không. Từ (21.2) và (21.3) suy ra :

$$E = E_o - \frac{RT}{F} \ln\left(K_{pl} \cdot \frac{a_{HA} \cdot a_{Cl^-}}{a_{A^-}}\right) =$$

$$= E_o - \frac{RT}{F} \ln K_{pl} - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{HA} \cdot m_{Cl^-}}{m_{A^-}} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{f_{HA} \cdot f_{Cl^-}}{f_{A^-}}\right) \qquad (21.4)$$

trong đó $m_{A^-} = m' + m_{H^+}$; $m_{HA} = m - m_{H^+}$; $m_{Cl^-} = m''$

Đối với axit yếu HA, m_{H^+} nhỏ hơn m và m' rất nhiều, do đó $m_{A^-} \approx m'$ và $m_{HA} \approx m$. Bởi vậy, phương trình (21.4) có thể viết :

$$E = E_o - \frac{RT}{F} \ln K_{pl} - \frac{RT}{F} \ln \frac{m \cdot m''}{m'} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{f_{HA} \cdot f_{Cl^-}}{f_{A^-}}\right)$$

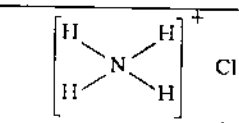
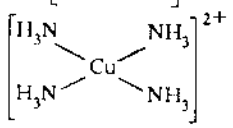
hay $f(I) = E - E_o + \frac{RT}{F} \ln \frac{m \cdot m''}{m'} = -\frac{RT}{F} \ln K_{pl} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{f_{HA} \cdot f_{Cl^-}}{f_{A^-}}\right)$

Ngoại suy hàm số f(I) tới khi lực ion của dung dịch bằng 0 ta được

$-\frac{RT}{F} \ln K_{pl}$, vì ở $I = 0$, $f_{HA} = f_{Cl^-} = f_{A^-} = 1$

5. Xác định hằng số không bền của phức

Trong phức chất, ion phức tạo thành từ nguyên tử (chất tạo phức) và một số nguyên tử (hoặc phân tử) bao bọc xung quanh chất tạo phức. Các nguyên tử hoặc phân tử này được gọi là cầu nội. Các ion ngược dấu là cầu ngoại của phức. Thí dụ :

Hợp chất	Nguyên tử trung tâm	Phối tử	Cầu nội (ion phức)	cầu ngoại
	N	H	NH_4^+	Cl^-
	Cu	NH_3	$Cu(NH_3)_4^{2+}$	SO_4^{2-}

Mối liên kết giữa cầu nội và cầu ngoại là liên kết ion. Khi hòa tan, phức chất phân li hoàn toàn thành ion phức và ion cầu ngoại. Liên kết giữa nguyên tử trung tâm và các phối tử là liên kết ion - lưỡng cực. Do đó, khi hòa tan, ion cầu nội thường phân li từng phần. Hằng số phân li ion cầu nội (ion phức) được gọi là hằng số không bền của ion phức.

Thí dụ : Ion phức $Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$

Hằng số phân li của phức này bằng :

$$K_{\text{không bền}} = \frac{a_{Cu^{2+}} \cdot a^4_{NH_3}}{a_{\text{ion phức}}} \text{ hay viết tắt : } K_{kb} = \frac{a_{M^{z+}} \cdot a^x_X}{a_k} \qquad (21.5)$$

trong đó K_{kb} - hằng số không bền của phức : $a_{M^{z+}}$ - hoạt độ ion trung tâm ; a_x - hoạt độ phối tử ; x - số phối trí ; a_k - hoạt độ ion phức.

Ta biết rằng, thế điện cực của ion trung tâm được xác định theo công thức (17.2). Từ công thức (21.5) suy ra :

$$a_{M^{z+}} = K_{kb} \cdot \frac{a_k}{a^x_X}$$

Thay vào công thức (17.2) ta được :

$$\varphi_M = \varphi^o_M + \frac{0{,}000198T}{z} \log K_{kb}{}^{+} + \frac{0{,}000198T}{z} \log \frac{a_k}{a^x_X} \qquad (21.6)$$

Đo thế điện cực trong hai dung dịch có a^x_X khác nhau, ta được :

$$\varphi_{1,M} = \varphi^o_M + \frac{0{,}000198T}{z} \log K_{kb} + \frac{0{,}000198T}{z} \log \frac{a_k}{a^x_{1,X}}$$

$$\varphi_{2,M} = \varphi^o_M + \frac{0{,}000198T}{z} \log K_{kb} + \frac{0{,}000198T}{z} \log \frac{a_k}{a^x_{2,X}}$$

suy ra : $\varphi_{1,M} - \varphi_{2,M} = \frac{0{,}000198T}{z} \log \frac{a^x_{2,X}}{a^x_{1,X}} = \frac{0{,}000198T}{z} x \log \frac{a_{2,X}}{a_{1,X}}$

Do đó, số phối trí x bằng :

$$x = \frac{\varphi_{1,M} - \varphi_{2,M}}{\frac{0{,}000198T}{z} \log \frac{a_{2,X}}{a_{1,X}}}$$

Để xác định x, cần đo SĐĐ của mạch nồng độ loại hai trong dung dịch X có hai nồng độ khác nhau. Điện cực đo là kim loại tạo thành ion trung tâm của phức chất. Đo $\varphi_{1,M}$ và $\varphi_{2,M}$ so với điện cực calomen. Biết x, ta có thể xác định K_{kb} theo (21.6)

Thí dụ : Thế điện cực tiêu chuẩn của vàng $\varphi^{o}_{Au^+/Au} = 1,7V$ và $\varphi^{o}_{Au/Au(CNS)_2^-} = 0,69V$. Tính hằng số không bền của phức $Au(CNS)_2^-$. Thiết lập sơ đồ mạch điện hóa, viết phản ứng điện cực và phản ứng chung trong mạch.

Sơ đồ mạch : $-Au|Au(CNS)_2^-\ ,\ CNS^-||Au^+|Au\ +$

Phản ứng điện cực : cực âm : $Au + 2CNS^- \rightarrow Au(CNS)_2^- + e$

cực dương : $Au^+ + e \rightarrow Au$

Phản ứng chung : $Au^+ + 2CNS^- \rightarrow Au(CNS)_2^-$

Hằng số không bền : $\log K_{kb} = -\dfrac{(1,7 - 0,69)}{0,059} = -17,12$; $K_{kb} = 7,6.10^{-18}$.

6. Chuẩn độ điện thế

Đây là một phương pháp phân tích điện hóa được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu khoa học, trong các quy trình kĩ thuật. Có thể xác định được hoạt độ của các ion có trong dung dịch và hàm lượng chung của các ion bằng phương pháp đo SĐĐ. Việc xác định hoạt độ của các ion bằng phương pháp đo SĐĐ được gọi là phương pháp ionomêtri. Bằng phương pháp ionomêtri, ta có thể xác định được tích số tan của các chất điện li khó tan, độ phân li và hằng số phân li của các chất điện li yếu. Trong phương pháp ionomêtri, người ta dùng điện cực thuận nghịch với các ion xác định để làm điện cực chỉ thị. Chẳng hạn, khi đo hoạt độ ion H^+ người ta dùng các loại điện cực hiđro như điện cực quinhiđron, điện cực thủy tinh v.v. mà thế của nó tuân theo phương trình $\varphi = \varphi_o - 0,058$ pH. Để đo hoạt độ của ion Ag^+, Cu^{2+}, Zn^{2+}... cần dùng các điện cực bạc, đồng, kẽm...

Trong phương pháp chuẩn độ điện thế, người ta dùng thế điện cực làm chất chỉ thị, dựa vào sự biến đổi rõ rệt của thế điện cực ở điểm tương đương. Giữa dạng oxi hóa và dạng khử có mối liên hệ :

$$\varphi = \varphi_o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Kh}}$$

Vì vậy, bước nhảy thế điện cực tương đương với nồng độ chất chuẩn độ ở gần điểm tương đương. Điện cực được dùng thay chất chỉ thị như vậy được gọi là điện cực chỉ thị. Trong mọi trường hợp, điện cực chỉ thị phải thuận nghịch với ion H^+ ở trong dung dịch hoặc với ion tạo phức chất, hoặc với ion tạo thành hợp chất khó tan. Nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ điện thế có thể giải thích bằng thí dụ sau đây : Giả dụ, ta chuẩn độ axít mạnh HA bằng bazơ MOH. Nếu gọi a là đương lượng axít và x là đương lượng bazơ MOH, v - thể tích dung dịch thì nồng độ ion H^+ sau khi thêm x vào bằng :

$$[H^+] = \frac{a - x}{v}$$

hay

$$-\log[H^+] = -\log \frac{a - x}{v} = pH$$

Lấy vi phân theo x ta được :

$$\frac{dpH}{dx} = -\frac{2,303}{a - x}$$

Khi $x \to 0$, $dpH = -\frac{2,303}{a} dx$, đường pH – x giảm dần theo x tăng.

Khi $x \to a$, $\frac{dpH}{dy} \to \infty$, nghĩa là đường cong ở gần điểm tương đương giảm rất đột ngột (hình 21.1a)

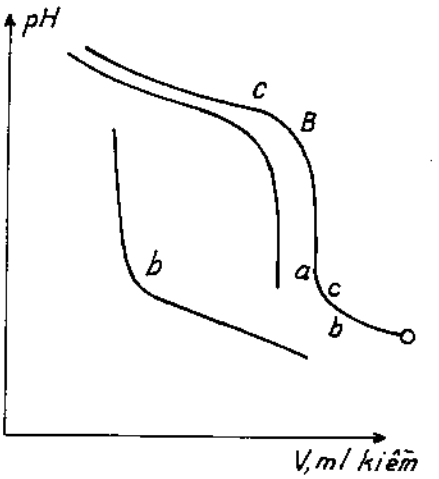
Đối với phần dung dịch kiềm, bằng cách tương tự, ta được :

$$\frac{dpH}{dy} = -\frac{2,303}{a - y}$$

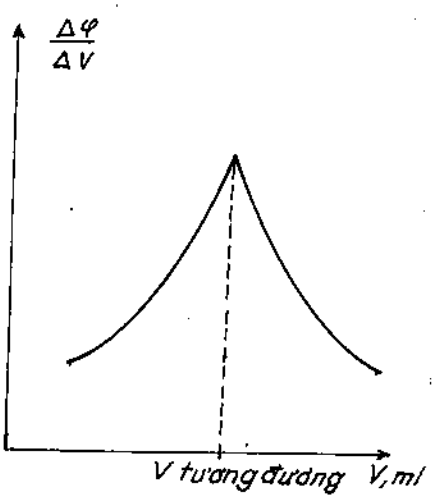
với y là đương lượng của axít mạnh HA.

Đường pH – y biểu diễn trên hình 21.1b. Đường cong pH – x(y) toàn phần biểu diễn trên hình 21.1c. Nhưng, thế điện cực phụ thuộc pH nên đường chuẩn độ điện thế có dạng hình 21.1c. Nhưng, vì nhiều trường hợp độ dốc BC thể hiện điểm tương đương không rõ. Lúc đó, ta thường vẽ đồ thị $\frac{\Delta\varphi}{\Delta V} - V$ (hình 21.2).

Ở điểm tương đương, ta được cực đại. Có thể xác định được $\frac{\Delta\varphi}{\Delta V}$ ngay lúc chuẩn độ như sau : Dùng hai điện cực chỉ thị cùng loại ngâm vào hai cốc đựng dung dịch chuẩn độ. Xác định hiệu thế giữa hai điện cực này trong quá trình chuẩn độ. Thường dùng điện cực quinhiđron cho dung dịch axít và bạc clorua cho dung dịch hỗn hợp KCl và KI để làm điện cực chỉ thị. Ở điểm tương đương, hiệu thế giữa hai điện cực này là cực đại.



Hình 21.1. Đường cong pH – x (kiềm)
a) Phần axit ; b) Phần dung dịch kiềm ;
c) Tổ hợp cả a lẫn b.



Hình 21.2. Đường $\frac{\Delta\varphi}{\Delta V} - V$

BÀI TẬP

1. Cho nguyên tố sau đây ở 25°C :

$$Pb \mid Pb^{2+} \ (a = 1) \parallel Ag^{+} \ (a = 1) \mid Ag$$

a) Tính SĐĐ của nguyên tố, biết $\varphi^{o}_{Ag^+/Ag}$ = 0,7991 V, $\varphi^{o}_{Pb^{2+}/Pb}$ = -0,126 V ;

b) Điện cực nào là dương ;

c) Viết phương trình phản ứng và chiều dòng điện.

2. Cho nguyên tố sau ở 250°C :

$$(Pt),\ Cl_2\ (1\ atm)\ |\ Cl^-\ (a = 1)\ ||\ Zn^{2+}\ (a = 1)\ |\ Zn$$

a) Tính E_o nếu $\varphi^{o}_{Cl^-/Cl}$ = 1,3595 V, $\varphi^{o}_{Zn^{2+}/Zn}$ = -0,763 V ;

b) Viết phương trình phản ứng ;

c) Tính ΔG^o.

3. Cho phản ứng : Fe^{2+} (a = 1) + Ce^{4+} (a = 1) = Fe^{3+} (a = 1) + Ce^{3+} (a = 1).

a) Phản ứng này tương ứng với nguyên tố nào ?

b) Điện cực nào là dương, ?

c) Tính E_o, biết $\varphi^{o}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}$ = 1,61 V, $\varphi^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ = 0,771 V ;

d) Tính ΔG^o.

4. a) Viết phương trình của phản ứng xảy ra trong nguyên tố Zn | $ZnCl_2$ (a = 0,5) | AgCl | Ag ;

b) Tính E_o, biết $\varphi^{o}_{Zn^{2+}/Zn}$ = -0,736 V, $\varphi^{o}_{AgCl/Ag}$ = 0,2224 V ; c) Tính E và ΔG, ΔG^o.

Đáp số : b) 0,985 V ; c) 0,994 V, -4,5860 cal và -45.450 cal.

5. a) Lập sơ đồ nguyên tố để xảy ra phản ứng ;

$$H_2\ (1\ atm) + I_2\ (rắn) = 2HI\ (trong\ nước,\ a = 1).$$

b) Tính E_o ; c) Tính ΔG^o ; d) Tính K ; e) Sẽ có gì khác nếu phản ứng viết như sau :

$$\frac{1}{2}H_2\,(1atm) + \frac{1}{2}I_2\,(rắn) = HI\ (trong\ nước,\ a = 1).$$

6. Ở 25°C, ứng với hoạt độ ion hiđro sau đây, giá trị pH bằng bao nhiêu : a) 0,3 ; b) 10^{-12}.

Ở 25°C những giá trị pH sau : c) 10,6 ; d) -1,1 tương đương với những hoạt độ nào của ion hiđro.

7. Tính thế khuếch tán của mạch :

$$(Pt)\ H_2\ \Big|\ \begin{matrix} HCl \\ m = 0{,}0514 \end{matrix}\ \vdots\ \begin{matrix} HCl \\ m = 0{,}00924 \end{matrix}\ \Big|\ H_2(Pt)$$

Nếu linh độ ion H^+ và Cl^- bằng 315 và 55,5 (tương ứng) ở 18°C. Cho hệ số hoạt độ bằng 0,806 đối với dung dịch có m = 0,0514 và bằng 0,906 đối với dung dịch có m = 0,00924.

Đáp số : 0,034 V.

8. Tính SĐĐ của mạch (Pt) H_2| HCl 0,5 N| NH_4NO_3| NaOH 0,1 N| H_2 (Pt) ở 25°C, nếu p_{H_2} = 1 . atm và $K_{nước}$ = 1,008 . 10^{-14}. Cho $\gamma_{\pm HCl}$ = 0,62, $\gamma_{\pm NaOH}$ = 0,89

9. Tính SĐĐ của mạch sau đây ở 25°C

$$Hg|Hg_2Cl_2,\ KCl|\text{dung dịch } HCl|Cl_2$$
$$C = 1N \qquad C = 0{,}1M \qquad P = 1atm$$

Thế tiêu chuẩn của clo bằng 1,358 V, $\gamma_{\pm HCl}$ = 0,796V, SĐĐ tiêu chuẩn của calomen bằng 0,2879 V.

Đáp số : 1,153 V.

10. Tính hệ số hoạt độ trung bình của $PbCl_2$ trong mạch

$$(Hg)\ Pb \mid PbCl_2,\ Ba(NO_3)_2,\ AgCl \mid Ag$$
$$C = 0{,}0173\ M$$

Cho E = 0,543 V. E^o = 0,343 V.

Đáp số : $\gamma_{\pm}$ = 0,202

11. Các thế tiêu chuẩn của Cu^+, Cu và Cu^{2+}, Cu bằng 0,520 V và 0,337 V. Tính thế điện cực tiêu chuẩn của Cu^{2+}, Cu^+.

Đáp số : 0,166 V.

12. Tính SĐĐ của nguyên tố

$$(Pt)\ H_2 \mid NaOH\ (C = 0{,}01\ N) \mid NaCl\ (C = 0{,}01\ N) \mid HCl\ (C = 0{,}01\ N) \mid H_2\ (Pt)$$

ở 25°C, nếu hệ số hoạt độ trung bình của các dung dịch HCl, NaCl, NaOH này đều bằng 0,92, tích số ion của nước bằng $0{,}74 \cdot 10^{-14}$. Thế khuếch tán trên các ranh giới tính theo dữ kiện độ dẫn điện. $\lambda_{0,01HCl}$ = 370 $om^{-1} \cdot cm^2$, λ_{NaOH} = 200 $om^{-1}cm^2$, λ_{NaCl} = 102 $ôm^{-1}\ cm^2$

Đáp số : 0,5337 V.

13. Tính hằng số cân bằng của phản ứng $ZnSO_4 + Cd = CdSO_4 + Zn$ ở 25°C. Cho $\varphi^o_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}763$ V , $\varphi^o_{Cd^{2+}/Cd} = -0{,}402$ V

Đáp số : $K = 5{,}4 \cdot 10^{-13}$

14. Thế tiêu chuẩn $\varphi^o_{Pb^{2+}/Pb}$ = 0,126 V và $\varphi^o_{Pb,PbSO_4,SO_4^{2-}} = -0{,}355$ V. Tìm tích số tan của $PbSO_4$. Thiết lập sơ đồ nguyên tố, viết phản ứng điện cực và phản ứng chung của nguyên tố.

Đáp số : $L_o = 1{,}74 \cdot 10^{-8}$.

15. Tính ΔG, ΔH, ΔS ở 20°C của phản ứng xảy ra trong nguyên tố tiêu chuẩn Weston, nếu E của nó phụ thuộc nhiệt độ theo biểu thức : $E = 1{,}0183 - 0{,}0000406\ (t - 20^o)$

Đáp số : ΔG = -46968 cal/mol, ΔH = -47,3 kcal/mol, ΔS = -1;84 cal/mol . độ.

16. Từ SĐĐ của nguyên tố và hệ số nhiệt độ của nó, hãy rút ra biểu thức ΔH^o và ΔS^o của phản ứng chung ở điều kiện thuận nghịch.

Đáp số : $\Delta H^o = -zFE + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$; $\Delta S^o = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$

17. Tính thế đẳng áp ΔG^o, ΔH^o, ΔS^o của Hg_2Cl_2 (ở 25°C, P = 1 atm) trong mạch

Ag/AgCl, MeCl, Hg_2Cl_2/Hg. Cho E = 0,0455V, $\frac{dE}{dT} = 3{,}38 \cdot 10^{-4}$ V/độ, ΔG^o_{AgCl} = -26160 cal/g.mol, ΔH^o_{AgCl} = 30.300 cal/g.mol, ΔS^o_{AgCl} = 22,97 ; $\Delta S^o_{phản\ ứng}$ = 7,8 ; S^o_{Hg} = 18,20, S^o_{Ag} = 10,20.

Đáp số : $\Delta G^o_{pú}$ = 2100 cal ; $\Delta H^o_{pú}$ = 2550 cal/g.mol, $\Delta G^o_{Hg_2Cl_2}$ = 50.220 cal/mol, $\Delta H^o_{Hg_2Cl_2}$ = -63650 cal/mol.

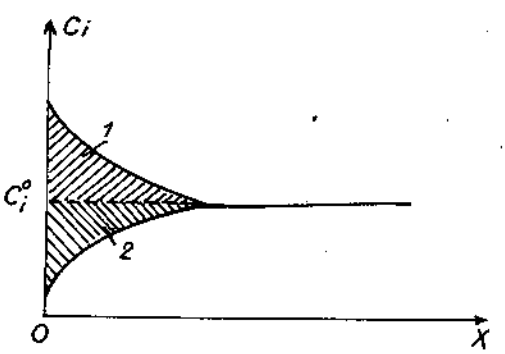
Chương IV

LỚP ĐIỆN KÉP VÀ SỰ HẤP PHỤ TRÊN RANH GIỚI HAI PHA

§22. Các hiện tượng điện mao quản

1. Mối liên hệ giữa hiện tượng điện và hiện tượng hấp phụ trên ranh giới phân chia hai pha

Việc chuyển điện tử từ kim loại sang các tiểu phân nằm trong dung dịch, hoặc ngược lại, chuyển điện tử từ tiểu phân này lên điện cực, xảy ra trên ranh giới phân chia hai pha. Do đó, biết cấu tạo ranh giới phân chia giữa điện cực và dung dịch có ý nghĩa to lớn khi nghiên cứu động học và cơ chế phản ứng điện hóa.



Hình 22.1. Sơ đồ mô tả sự hấp phụ dương và âm

Trên ranh giới này xảy ra hai hiện tượng chủ yếu : hiện tượng hấp phụ và hiện tượng tạo lớp điện kép. Ta nghiên cứu mối liên hệ giữa các hiện tượng này.

Trong phần động học, chúng ta đã biết hiện tượng hấp phụ. Do trạng thái năng lượng của các tiểu phân nằm trên bề mặt và ở trong dung dịch không cân bằng với nhau nên càng đến gần ranh giới phân chia hai pha, nồng độ các tiểu phân càng bị thay đổi. Nếu càng gần ranh giới phân chia, nồng độ các tiểu phân càng tăng, ta có sự hấp phụ dương (đường 1, hình 22.1).

Có hai nguyên nhân gây nên hiện tượng hấp phụ dương :

1) Do dung môi kị các tiểu phân chất tan này đã đẩy các tiểu phân chất tan này đến ranh giới phân chia hai pha. Chẳng hạn, các chất hữu cơ kị nước trong dung dịch nước bị dung môi (nước) đẩy lên ranh giới phân chia hai pha.

2) Do giữa các tiểu phân chất tan và bề mặt điện cực có lực hút lẫn nhau. Lực hút này có thể là lực hút tĩnh điện (như các cation bị bề mặt kim loại tích điện âm hút), có thể là lực hút đặc biệt nào đó giữa bề mặt và các tiểu phân. Ngược lại, nếu càng gần ranh giới phân chia, nồng độ các tiểu phân càng giảm ta có sự hấp phụ âm

(đường 2, hình 22.1). Nguyên nhân gây nên sự hấp phụ âm là do các tiểu phân bị dung dịch kéo khỏi bề mặt vào dung dịch hoặc do bề mặt tích điện cùng dấu với tiểu phân, đẩy các tiểu phân vào dung dịch.

Để mô tả định lượng sự hấp phụ trên ranh giới phân chia pha, người ta thường sử dụng phương trình Gibbs :

$$d\sigma = -\sum G_i d\mu_i \qquad (22.1)$$

trong đó σ – sức căng bề mặt, hay còn gọi là công tạo bề mặt thuận nghịch nghĩa là công cần thiết phải dùng để làm tăng bề mặt ranh giới phân chia hai pha lên 1 đơn vị điện tích trong điều kiện thuận nghịch, jun/m^2 ; G_i – lượng dư thừa bề mặt (hấp phụ) cấu tử i, mol/m^2 ; μ_i – hóa thế của cấu tử i. Hiện tượng hấp phụ trên ranh giới phân chia pha liên hệ mật thiết với hiện tượng tạo lớp điện kép. Do hấp phụ tĩnh điện (hoặc hấp phụ đặc biệt...), trên ranh giới phân chia hai pha xuất hiện một lớp điện kép. Để nghiên cứu cấu tạo lớp điện kép cần phải biết cả các dữ kiện hấp phụ, điện tích bề mặt điện cực. Dựa vào các dữ kiện này để xây dựng mô hình lớp điện kép.

Frumkin đã đề xuất phương pháp hấp phụ để nghiên cứu lớp điện kép từ năm 1930. Bản chất của phương pháp như sau : Ngâm kim loại M vào dung dịch muối MA của nó, có dư K_zA. Giả dụ rằng, khi xác lập cân bằng điện hóa, ion M^{z+} chuyển từ dung dịch lên bề mặt làm bề mặt tích điện dương. Bề mặt sẽ hút anion A^{z-} vào. Lúc này, nồng độ muối MA giảm đi là do bề mặt tích điện dương (M^{z+}) và do sự dư thừa bề mặt (hấp phụ) anion A^{z-}. Nếu nồng độ MA nhỏ đến mức chuyển các ion M^{z+} từ kim loại vào dung dịch làm bề mặt tích điện âm khi xác lập cân bằng điện hóa. Các cation M^{z+} bị các cation K^+ rất dư thừa trong dung dịch tách ra khỏi lớp điện kép. Sự tăng nồng độ ion M^{z+} trong dung dịch đặc trưng cho giá trị tuyệt đối của điện tích bề mặt. Bởi vậy, nếu chuẩn bị các dung dịch MA có nồng độ khác nhau ta có thể xác định được hai đại lượng : 1) điện thế điện cực xác định theo phương trình Nernst đối với điện cực loại một : $\varphi = \varphi_o + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$; 2) điện tích q của bề mặt điện cực xác định theo sự biến thiên nồng độ M^{z+} bằng phương pháp chuẩn độ hóa học hoặc bằng phương pháp đồng vị phóng xạ.

2. Hiện tượng điện mao dẫn

Do có sự hấp phụ trên bề mặt điện cực làm sức căng bề mặt điện cực bị thay đổi. Hiện tượng điện mao dẫn mô tả sự phụ thuộc của sức căng bề mặt trên ranh giới điện cực – dung dịch vào thế điện cực và thành phần dung dịch. Đường cong biểu diễn mối liên hệ giữa sức căng bề mặt và thế φ được gọi là đường cong điện mao dẫn. Người ta thường nghiên cứu hiện tượng điện mao dẫn trên điện cực kim loại lỏng (thủy ngân, gali, amalgam, các hợp kim nóng chảy) vì chúng có thể đổi mới bề mặt luôn, bề mặt của chúng đồng nhất về thành phần hóa học. Ngâm điện cực thủy ngân vào dung dịch natri sunfat (Na_2SO_4). Khi chưa cho dòng điện ngoài vào điện cực, bề mặt kim loại tích điện dương chứng tỏ Na^+ chuyển từ dung dịch lên bề mặt kim loại. Điện tích dương của bề mặt thủy ngân sẽ hút anion SO_4^{2-} vào gần mình. Các điện tích dương trong thủy ngân đẩy nhau, các anion SO_4^{2-} cũng đẩy nhau làm cho bề mặt thủy ngân bị căng ra, điện tích bề mặt lớn lên. Trong khi đó, sức căng bề mặt thủy ngân có khuynh hướng làm bề mặt thủy ngân giảm đi. Bề mặt điện cực lớn lên làm sức căng bề mặt σ giảm đi. Nếu bây giờ, ta truyền cho điện cực một lượng điện tích âm, điện tích dương của bề mặt giảm đi, các anion SO_4^{2-} trên bề mặt cũng giảm đi. Vì thế, lực đẩy giữa các điện tích cùng dấu giảm đi làm cho điện tích bề mặt thủy ngân

giảm và sức căng bề mặt tăng. Cứ như vậy, nếu cứ tiếp tục truyền điện tích âm vào điện cực sức căng bề mặt cứ tiếp tục tăng. Đến khi điện tích âm truyền vào điện cực trung hòa hết điện tích dương của bề mặt điện cực, đường biểu diễn $\sigma - \varphi$ sẽ không tăng nữa. Nếu ta tiếp tục truyền điện tích âm vào bề mặt điện cực, lúc này, thủy ngân sẽ mang điện tích âm và hút các cation Na^+ lại gần. Điện tích âm truyền vào càng nhiều, lượng cation ở sát bề mặt điện cực càng nhiều. Các điện tích cùng dấu đẩy nhau làm điện tích bề mặt thủy ngân tăng lên và σ giảm đi.

3. Phương trình Lippmann mô tả hiện tượng điện mao dẫn

Lippmann là người đầu tiên nghiên cứu hiện tượng điện mao dẫn. Giả dụ rằng, thủy ngân đặt ở đáy cốc, trên thủy ngân là dung dịch có các ion khác nhau, trong đó có các ion Hg_2^{2+}. Từ điều kiện cân bằng điện hóa

$$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$$

ta đo được thế điện cực Hg theo phương trình Nernst

$$\varphi = \varphi_o + \frac{RT}{zF} \ln a_{Hg_2^{2+}} \qquad (22.2)$$

Sự xuất hiện thế trên điện cực có liên hệ mật thiết với sự hấp phụ, nên trong trường hợp này, có thể viết phương trình hấp phụ Gibbs (22.1) thành :

$$d\sigma = -G_{Hg_2^{2+}} + RTd\ln a_{Hg_2^{2+}} - RT \sum_{i \neq Hg_2^{2+}} G_i d\ln a_i \qquad (22.3)$$

Ta nghiên cứu ý nghĩa vật lí của đại lượng $G_{Hg_2^{2+}}$. Giả dụ rằng, trên một đơn vị diện tích bề mặt thủy ngân có ε điện tích dương. Để tạo một đơn vị bề mặt mới và ε điện tích dương tương ứng với đơn vị bề mặt này (mà không truyền thêm điện tích từ ngoài vào), cần phải chuyển $\varepsilon/2F$ ion Hg_2^{2+} từ dung dịch lên kim loại, làm nồng độ ion Hg_2^{2+} giảm đi $\varepsilon/2F$ ion. Muốn giữ nguyên thành phần ban đầu, ta phải đưa $\varepsilon/2F$ ion Hg_2^{2+} vào dung dịch. Do đó, sự hấp phụ Gibbs của ion thủy ngân bằng :

$$G_{Hg_2^{2+}} = \varepsilon/2F \qquad (22.4)$$

Số dư bề mặt $G_{Hg_2^{2+}}$ được khu trú trên pha kim loại ngoài ranh giới điện cực - dung dịch, khác với các số dư bề mặt của các ion khác. Từ phương trình (22.2) và (22.4) suy ra

$$G_{Hg_2^{2+}} + RTd\ln a_{Hg_2^{2+}} = \varepsilon d\varphi \qquad (22.5)$$

Đặt biểu thức (22.5) vào biểu thức (22.3) ta thu được phương trình cơ sở của hiện tượng điện mao dẫn :

$$d\sigma = -\varepsilon d\varphi - RT \sum_{i \neq Hg_2^{2+}} G_i d\ln a_i \qquad (22.6)$$

Khi nhiệt độ và thành phần dung dịch không đổi (a_i = const ; T = const), phương trình (22.6) có thể viết thành :

$$d\sigma = -\varepsilon d\varphi \qquad (22.7)$$

Phương trình (22.7) là phương trình Lippmann và còn có thể viết :

$$\varepsilon = -\frac{d\sigma}{d\varphi} \qquad (22.7a)$$

nghĩa là độ nghiêng của đường cong điện mao dẫn đặc trưng cho điện tích bề mặt điện cực. Từ phương trình (22.7) ta thấy rằng, khi truyền điện tích âm cho điện cực thủy ngân, thế điện cực giảm dần nên $d\varphi < 0$. Ở miền thế có sức căng bề mặt tăng lên $d\sigma > 0$, do đó :

$$\varepsilon = -\frac{d\sigma}{d\varphi} > 0$$

nghĩa là ở miền thế này điện cực tích điện dương. Phần đường cong này là nhánh anốt của đường cong điện mao dẫn. Ở miền thế có σ giảm đi, $d\sigma < 0$, ta có :

$$\varepsilon = -\frac{d\sigma}{d\varphi} < 0$$

Bề mặt điện cực tích điện âm, mặt dung dịch của lớp điện kép sẽ gồm các cation. Nhánh này của đường cong điện mao dẫn là nhánh catốt. Ở miền thế có sức căng bề mặt cực đại, $\sigma = \text{const}$, nên $\frac{d\sigma}{d\varphi} = 0$ và $\varepsilon = 0$. Thế tương ứng với bề mặt điện cực không tích điện ($\varepsilon = 0$) được gọi là thế điện tích không hay điểm điện tích không. Do đó, vị trí cực đại của đường cong điện mao dẫn xác định thế điện tích không. Giả dụ trong dung dịch chỉ có một loại chất tan. Ở $\varphi = \text{const}$, phương trình (22.6) có dạng :

$$d\sigma = -RT(G_+ d\ln a_+ + G_- d\ln a_-) \approx -RT(G_+ + G_-)\, d\ln a_\pm$$

trong đó $a_\pm \approx a_+ \approx a_-$. Do đó,

$$-\frac{1}{RT}\left(\frac{d\sigma}{d\ln a_\pm}\right) = G_+ + G_- \qquad (22.8)$$

Mặt khác, từ phương trình Lippmann (22.7) và điều kiện trung hòa điện :

$$\varepsilon = -F \sum_i z_i G_i$$

ta có :

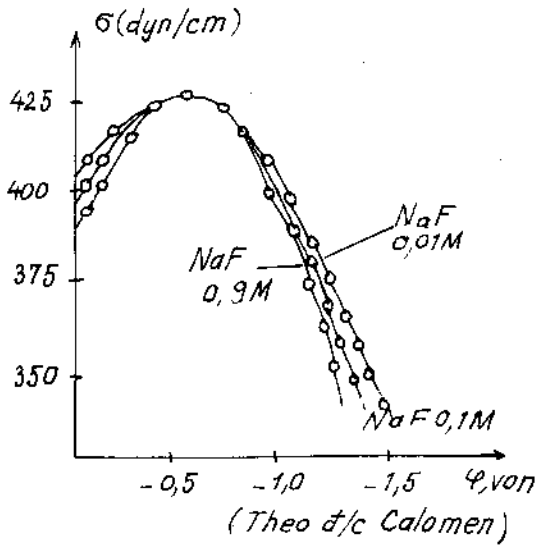
$$\left(\frac{d\sigma}{d\varphi}\right) = F(z_+ G_+ - |z_-|\, G_-) \qquad (22.9)$$

Giải hệ phương trình hai ẩn số (22.8) và (22.9) ta có thể xác định được lượng cation và anion hấp phụ. Bởi vậy, phương pháp điện mao dẫn cho phép xác định điện tích điện cực, thế điện tích không, các số dư bề mặt của cation, anion và của các phân tử hữu cơ trung hòa.

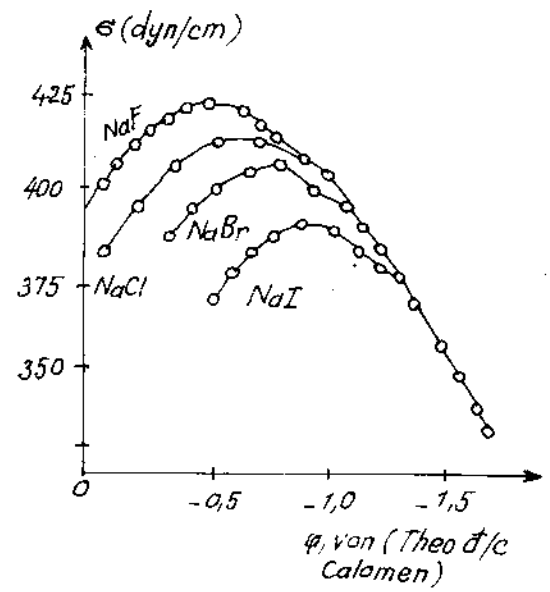
Lấy đạo hàm ε trong phương trình (22.7a) theo φ, ta xác định được điện dung của lớp điện kép :

$$C = \frac{d\varepsilon}{d\varphi} = -\left(\frac{d^2\sigma}{\delta\varphi^2}\right) \qquad (22.10)$$

Hình dạng của đường cong điện mao dẫn phụ thuộc vào nồng độ và thành phần dung dịch. Trên hình 22.2 trình bày đường cong điện mao dẫn của điện cực thủy ngân



Hình 22.2. Đường cong điện mao dẫn của điện cực thủy ngân trong dung dịch NaF

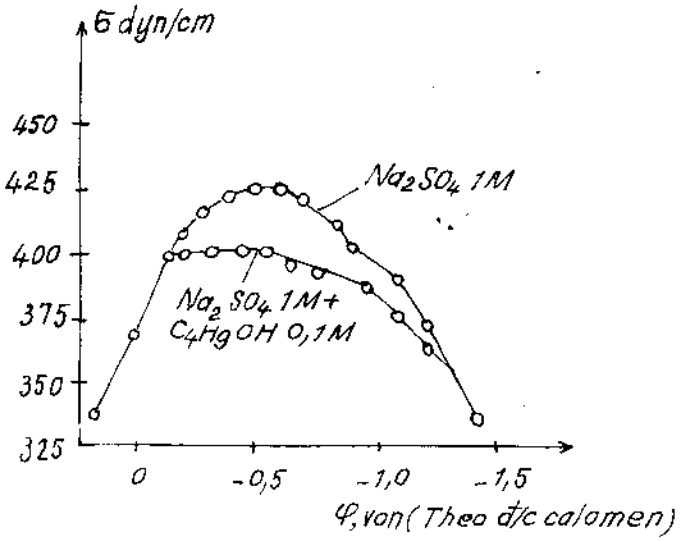


Hình 22.3. Đường cong điện mao dẫn của điện cực thủy ngân trong các dung dịch halogenua

trong dung dịch NaF có nồng độ khác nhau. Ở cực đại, $\varepsilon = 0$, các đường cong này hoàn toàn trùng nhau. Do đó, theo phương trình (22.8), ở điểm này, $G_+ + G_- = 0$. Nhưng, trong dung dịch chất điện li hóa trị 1 - 1, ta có $G_+ + G_- = 0$. Nồng độ NaF càng tăng, độ dốc của cả hai nhánh anốt và catốt của đường cong điện mao dẫn càng tăng, đường cong có hình parabon càng nhọn hơn. Nếu các ion Na^+ và F^- chỉ bị hấp phụ tĩnh điện chứ không phải bị hấp phụ đặc biệt thì từ phương trình (22.6) suy ra rằng : nếu nồng độ NaF tăng lên 10 lần thì độ lệch của hai nhánh bằng 59 mV. Các ion F^- và Na^+, được gọi là các ion không hoạt động bề mặt. Chất không hoạt động bề mặt là chất không làm giảm sức căng bề mặt σ trên ranh giới không tích điện của bề mặt - dung dịch. Các anion không hoạt động bề mặt là F^-, CO_3^{2-}, OH^-, SO_4^{2-}, HPO_4^{2-}..., các cation đều không hoạt động bề mặt, trừ Tl^+, Cs^+ và các cation hóa trị cao như La^{3+}, Al^{3+}, Th^{4+}... Ngược lại, chất hoạt động bề mặt (HDBM) là chất làm giảm σ của đường cong điện mao dẫn ở những miền thế bị hấp phụ và ở miền bề mặt điện cực không tích điện. Các anion hoạt động bề mặt như NO_2^-, Cl^-, I^-, NO_3^-, CNS^-... bị hấp phụ lên nhánh anốt của đường cong điện mao dẫn và bị khử hấp phụ ở nhánh catốt.

Trên hình 22.3 biểu diễn một vài dạng đường cong điện mao dẫn khi có các anion halogenua hấp phụ đặc biệt. Sự hấp phụ đặc biệt của các anion này làm giảm cực đại của đường $\sigma - \varphi$. Từ hình 22.4 ta thấy, sự hấp phụ đặc biệt của các anion tăng theo dãy : $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$. Trong dung dịch có chất hữu cơ, đường cong điện mao dẫn cũng bị biến dạng đi. Ở vùng gần thế điện tích không, các chất hữu cơ hấp phụ lên điện cực làm giảm σ của bề mặt và làm lệch cực đại của đường cong điện mao dẫn. Ở các miền thế khá dương hoặc âm, các đường cong điện mao dẫn khi có mặt và khi không có mặt chất hữu cơ trùng nhau ; chứng tỏ rằng, ở các miền đó, chất hữu cơ bị khử hấp phụ (hình 22.4) do tụ điện lớp điện kép kéo chất có

hằng số điện môi cao hơn. Điểm điện tích không khi có mặt chất hữu cơ bị lệch về phía dương do sự phân cực của phân tử n-C_4H_9OH và sự định hướng đầu dương kị nước của lưỡng cực tới bề mặt điện cực, trong khi đó, phần ưa lưu của phân tử (như nhóm OH^-) mang điện tích âm và hướng vào dung dịch.

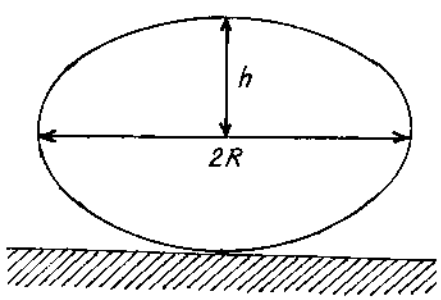


Hình 22.4. Các đường cong điện mao dẫn của điện cực thủy ngân trong dung dịch Na_2SO_4 1N có thêm C_4H_9OH 0,1 M.

4. Một vài phương pháp đo điện mao dẫn

Để đo sức căng bề mặt σ của điện cực lỏng như Hg, Ga người ta sử dụng nhiều phương pháp. Ở đây, ta chỉ nghiên cứu nguyên tắc đo của hai phương pháp.

a) Phương pháp giọt ổn định. Phương pháp này dựa vào việc nghiên cứu hình dạng của giọt kim loại lỏng đặt trên bề mặt nằm ngang nhẵn ở trong dung dịch. Phương pháp này do Konig đề ra năm 1882. Dưới tác dụng của sức căng bề mặt, giọt có khuynh hướng biến thành dạng hình cầu có diện tích bề mặt nhỏ nhất. Mặt khác, trọng lực lại hút giọt làm giọt bị bẹt dần. Vì vậy, giọt có hình e líp.



Hình 22.5. Sơ đồ giọt thủy ngân nằm trên bề mặt.

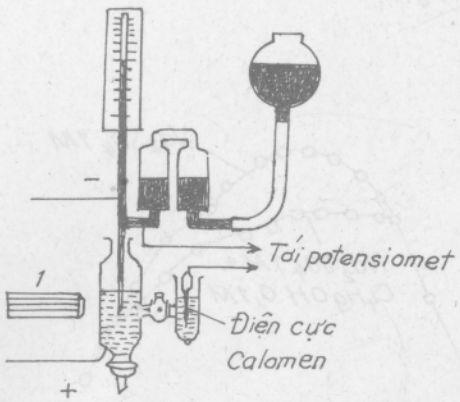
Đo bán kính hình e líp và chiều cao của nó bằng một dụng cụ đặc biệt, Worthington đã tính được sức căng bề mặt σ theo hình dạng giọt thủy ngân e líp như sau :

$$\sigma = \frac{\rho \cdot g \cdot h^2}{2} \cdot \frac{1{,}641R}{1{,}641R + h}$$

Các đại lượng R và h được giải thích bằng hình vẽ 22.5 ; g – gia tốc trọng trường ; ρ – tỉ trọng của giọt kim loại. Butler đã dựa vào dữ kiện thực nghiệm đo R và h của giọt theo φ rồi dùng máy tính điện tử để vẽ đường cong điện mao dẫn.

b) Phương pháp Lippmann. Đo σ dựa vào sự ngừng trệ của vạch mức thủy ngân. Lực giữ giọt Hg không để nó rơi bằng :

$$F = \frac{2\sigma\cos\theta}{R}$$



Hình 22.6. Dụng cụ đo điện mao dẫn của Gouy.

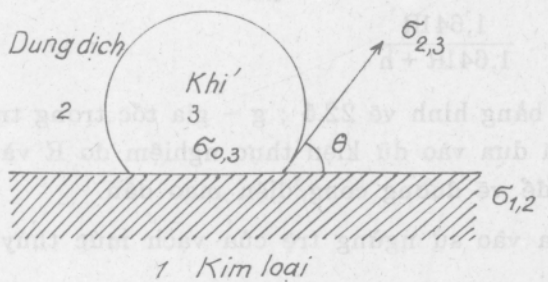
trong đó R – bán kính ống mao dẫn ; θ – góc thấm ướt giữa Hg và thành của ống mao dẫn. Dụng cụ đo F theo các thông số đo được gọi là dụng cụ điện mao dẫn (hình 22.6).

Kim loại lỏng đựng trong ống mao dẫn đặt thẳng đứng. Đường kính ống mao dẫn khoảng 20 – 40 micrông. Cuối ống mao dẫn được ngâm vào cốc đựng dung dịch nghiên cứu. Ở đáy cốc đựng thủy ngân để làm điện cực phụ không phân cực. Người ta phân cực giọt thủy ngân bằng dòng điện một chiều lấy từ accu có điện áp khoảng 2 V. Dùng điện cực calomen làm điện cực so sánh. Ranh giới giữa điện cực và dung dịch nằm ở bên trong ống mao dẫn quan sát bằng kính lúp (kính hiển vi nằm ngang) 1 (hình 22.6). Sức căng bề mặt σ có khuynh hướng kéo thủy ngân về phần rộng hơn của ống mao dẫn, còn trọng lực lại tác dụng lên thủy ngân theo chiều ngược lại. Cân bằng của các lực này giữ cho Hg ở vạch mức xác định. Nếu thay đổi thế điện cực hoặc thành phần dung dịch, sức căng bề mặt σ sẽ thay đổi làm cho ranh giới dung dịch – thủy ngân trong ống mao dẫn thay đổi. Nhưng, nếu dùng một hệ thống làm thay đổi chiều cao của thủy ngân ở trong ống để điều chỉnh sao cho vạch thủy ngân ở trong ống mao dẫn vẫn ở vị trí ban đầu. Chiều cao h của cột thủy ngân tỉ lệ với sức căng bề mặt thủy ngân theo công thức

$$\sigma = k \cdot h$$

trong đó k là hệ số tỉ lệ (còn gọi là hằng số máy đo). Để xác định k, ta đo σ trong dung dịch có thành phần đã biết và σ đã được tính theo phương pháp ổn định ở trên.

c) Xác định sức căng bề mặt trên các điện cực rắn. Người ta thường xác định σ của điện cực rắn bằng phương pháp đo gián tiếp dựa vào sự thay đổi các tính chất vật lí của điện cực, thí dụ theo sự biến đổi hình dạng bọt khí trên bề mặt điện cực, theo độ rắn, độ dẫn nhiệt, dẫn điện... Nhưng, phương pháp thông dụng nhất là phương pháp xác định σ theo góc thấm ướt dung dịch. Giả dụ có một bọt khí nằm trên bề mặt điện cực rắn đặt trong dung dịch. Bọt khí sở dĩ chưa bị tách khỏi bề mặt vì có ba đại lượng sức căng bề mặt tương tác lên nó : sức căng bề mặt giữa dung dịch và kim loại $\sigma_{1,2}$, giữa dung dịch và khí $\sigma_{2,3}$, giữa kim loại và khí bão hòa hơi nước $\sigma_{1,3}$ (hình 22.7)



Hình 22.7. Lực tương tác giữa các sức căng bề mặt trên điện cực rắn.

Từ hình 22.7, ta thấy : bọt khí chưa bị tách khỏi bề mặt điện cực vì giữa các sức căng bề mặt có cân bằng : $\sigma_{1,3} = \sigma_{1,2} + \sigma_{2,3} \cos\theta$

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{1,3} - \sigma_{1,2}}{\sigma_{2,3}} \qquad (22.11)$$

Ở đây, θ là góc thấm ướt. Sức căng bề mặt giữa dung dịch và khí không phụ thuộc vào thế : $\sigma_{2,3}$ = const. Sức căng bề mặt kim loại - khí $\sigma_{1,3}$ phụ thuộc vào thế, vì giữa kim loại và bọt khí có một màng mỏng dung dịch. Nhưng $\sigma_{1,3}$ biến thiên theo thế rất ít so với sự biến thiên theo thế của sức căng bề mặt kim loại - dung dịch $\sigma_{1,2}$, nên ta có thể coi $\sigma_{1,3}$ = const. Vì vậy, phương trình (22.11) có thể viết :

$$\sigma_{1,2} = K_1 - K_2 \cos\theta$$

Khi phân cực điện cực, góc thấm ướt θ phải thay đổi theo biến thiên thế. Dạng đường cong $\theta - \varphi$ (hoặc $\sigma_{1,2} - \varphi$) tương tự dạng đường cong điện mao dẫn trên điện cực lỏng.

§23. Sự hấp phụ trên các điện cực rắn

1. Phương pháp hấp phụ nghiên cứu lớp điện kép

Khi cho điện cực vào dung dịch, do tạo thành lớp điện kép nên một phần cation và anion tham gia vào lớp điện kép ở trên bề mặt điện cực làm cho nồng độ của chúng trong dung dịch bị giảm đi.

Thí dụ : Tính lượng chất tham gia tạo lớp điện kép ở φ = 1 V và điện dung lớp điện kép C = 0,2 F/m^2, nếu bề mặt điện cực bằng 5cm^2.

Điện tích của bề mặt điện cực tính theo công thức (22.10) ta được :

$$\varepsilon = C \cdot \varphi = 0,2 \cdot 1 = 0,2 \text{ culong/m}^2.$$

Lượng chất tham gia tạo lớp điện kép : $\Delta n = \frac{S \cdot \varepsilon}{F} = \frac{0,2 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{10^5} = 10^{-9}$ đlg.

Nếu lượng chất nhỏ như vậy, ta không thể nào xác định được bằng phương pháp phân tích thông thường. Vì vậy, phương pháp hấp phụ nghiên cứu lớp điện kép chỉ sử dụng trên những điện cực có bề mặt rất lớn, thường là những điện cực kim loại nhóm platin (Pt, Rh, Pd, Os, Ru, Re) có phủ muội kim loại nhóm này bằng phương pháp điện phân. Bề mặt điện cực nhờ vậy có thể lớn hơn 10^4 lần bề mặt nhìn thấy. Ở điện cực có điện tích lớn như vậy ở ε = 0,2 culông/m^2 nồng độ sẽ bằng 10^{-4} đương lượng gam. Ở nồng độ này ta có thể chuẩn độ được.

Trong hệ $H_3O^+ + e \rightleftharpoons H_2O + H_{hp}$, lớp điện kép tạo thành do nồng độ ion H^+. Nếu ta cho vào dung dịch một chất nền nào đó khác, như Na_2SO_4, có nồng độ lớn gấp trăm lần nồng độ H^+, ta có thể nói : toàn bộ Na^+ đã đẩy H^+ ra khỏi lớp điện kép làm cho dung dịch bị axít hóa. Chuẩn độ sự biến thiên nồng độ này, ta xác định được lượng ion hấp phụ trên bề mặt điện cực.

Cũng có thể sử dụng các chất chỉ thị phóng xạ để nghiên cứu lớp điện kép hấp phụ. Ta đánh dấu nguyên tử của chất nghiên cứu bằng nguyên tố đồng vị phóng xạ. Sau đó, ta đo sự hấp phụ các nguyên tử đánh dấu theo ba cách : a) theo biến thiên nồng độ của chúng trong dung dịch ; b) theo hoạt độ phóng xạ của kim loại lấy từ

dung dịch ; c) theo hoạt độ phóng xạ của kim loại nằm trong dung dịch nghiên cứu. Theo cách đầu, đo hoạt độ phóng xạ của phần dung dịch trước khi tiếp xúc với điện cực và sau khi tiếp xúc với điện cực. Theo cách thứ hai, đo hoạt độ phóng xạ của điện cực vừa mới lấy ra khỏi dung dịch. Theo cách thứ ba, cho dung dịch có chất phóng xạ vào tiếp xúc với điện cực. Sau khi đổ dung dịch phóng xạ ra, cho dung dịch không có chất phóng xạ vào bình và đo hoạt độ phóng xạ.

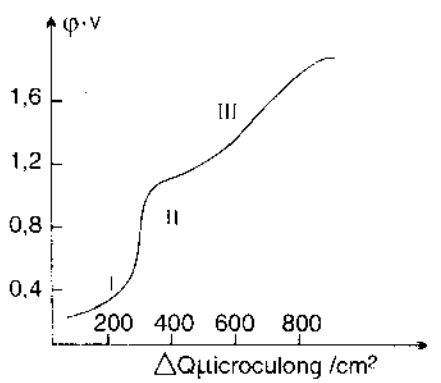
2. Sự hấp phụ hiđro và oxi trên điện cực nhóm platin

Để nghiên cứu sự hấp phụ hiđrô và ôxi trên điện cực nhóm platin, người ta đo thế điện cực theo thời gian ở một cường độ dòng điện một chiều nhất định (I = const). Đường cong mô tả mối liên hệ giữa thế điện cực φ và điện lượng (hay thời gian ở I = const) được gọi là đường cong tích điện.

Trên điện cực hấp phụ hiđro có cân bằng sau đây :

$$(H_2)_{\text{dung dịch}} \rightleftharpoons 2H_{hp} \overset{+H_2O}{\rightleftharpoons} 2H_3O^+ + 2e$$

trong đó H_{hp} là hiđro hấp phụ trên bề mặt điện cực.



Hình 23.1. Đường cong tích điện của điện cực Pt trong dung dịch H_2SO_4 1N

Đường cong tích điện trong dung dịch axit trên điện cực Pt đen có ba miền rõ rệt (hình 23.1). Ở miền I thế biến đổi chậm theo Q. Ở miền này có nhiều H_{hp}. Điện lượng cung cấp cho điện cực dùng để tích điện cho lớp điện kép và để tách H_{hp} bằng cách ion hóa. Ở miền I, lượng H_{hp} rất nhiều nên toàn bộ điện lượng dùng để ion hóa H_{hp} : $H_{hp} \overset{H_2O}{\rightarrow} H_3O^+ + e$. Vì vậy, miền I gọi là miền hiđrô của đường cong tích điện. Theo độ dài của đường cong tích điện ở miền I, ta có thể xác định được H_{hp} trên bề mặt điện cực theo công thức :

$$\Delta Q = -\Delta n \,.\, S \,.\, F \qquad (23.1)$$

trong đó ΔQ là điện lượng truyền cho điện cực ở miền này ; Δn – lượng H_{hp} trên điện cực ; S – diện tích bề mặt điện cực ; F – số faradây. Nếu biết S, từ phương trình này ta có thể tìm được lượng hiđrô hấp phụ Δn. Khi H_{hp} bị giải hấp hoàn toàn khỏi bề mặt, trên bề mặt chỉ có lớp điện kép. Điện lượng ΔQ lúc này chỉ dùng để tích điện cho lớp điện cực kép : $\Delta Q = \Delta\varepsilon.S$. Vì thế, miền II là miền lớp điện kép. Ở miền này, chỉ cần thay đổi một lượng điện rất nhỏ cũng đủ để làm cho thế biến thiên rất mạnh. Ở miền III, thế lại thay đổi chậm theo Q. Bằng thực nghiệm, người ta đã xác định được oxi hấp phụ O_{hp} ở miền này nếu dung dịch nghiên cứu là H_2SO_4, KOH... ; người ta đã xác định được lượng clo hấp phụ nếu dung dịch đo là HCl. Vì vậy, miền này thường được gọi là miền ôxi. Sự hấp phụ hiđro trên điện cực Pt đen là thuận nghịch, vì đường cong tích điện anốt và catốt ở bất kì điểm nào của miền I đều trùng nhau. Điều đó chứng tỏ rằng H_{hp} trên điện cực ở trạng thái cân bằng. Ta có :

$$\Delta Q = k \,.\, \varphi$$

nhưng : $$\Delta n = -\frac{\Delta Q}{F.S} = -\frac{k}{F.S}\cdot\varphi \qquad (23.2)$$

Thay trị số thế của điện cực hiđro : $\varphi = 0{,}058 \log [H^+] - 0{,}029 \log P_{H_2}$ vào phương trình (23.2), ta được :

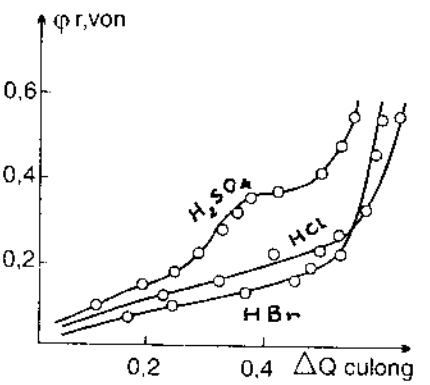
$$\Delta n = -\frac{k}{FS}\cdot 0{,}058\log[H^+] + \frac{0{,}029k}{F.S}\log P_{H_2} \qquad (23.3)$$

Trong một dung dịch nhất định, $[H^+]$ = const nên phương trình (23.3) viết thành

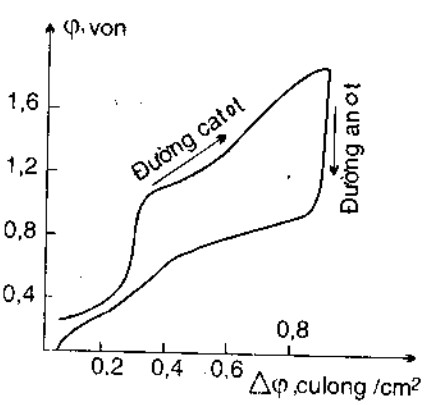
$$\Delta n = a + b\log P_{H_2} \qquad (23.4)$$

trong đó a và b là hằng số. Phương trình (23.4) có dạng của phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Lớp H_{hp} tìm thấy trên điện cực Pt đen, Ir, Rh, Ni, Ag... Năng lượng liên kết hấp phụ hiđrô phụ thuộc vào bản chất chất điện li. Nếu các anion càng hấp phụ mạnh trên điện cực, miền hiđrô của đường cong tích điện càng thấp (hình 23.2).

Điều đó dễ hiểu, vì công tách H_{hp} bằng : $A = \int \varphi dQ$, bằng diện tích nằm dưới đường cong tích điện, nên năng lượng liên kết của H_{hp} với bề mặt giảm khi chuyển từ dung dịch không có anion hấp phụ sang các dung dịch có anion hấp phụ. Độ dốc của miền oxi của đường cong tích điện gần bằng độ dốc của miền hiđro, nhưng miền này dài gấp đôi miền hiđro. Từ đó, ta thấy rằng lượng oxi hấp phụ bằng lượng hiđro bị hấp phụ, vì để có một nguyên tử hiđrô hấp phụ chỉ cần 1 electron ; còn để có 1 nguyên tử oxi hấp phụ cần 2 electron nên chiều dài miền oxi gấp đôi miền hiđro. Sự hấp phụ oxi trên điện cực rắn (Pt, Rh, Ir...) là không thuận nghịch, đường cong tích điện anốt và catốt của miền này không trùng nhau. Trên đường cong tích điện anốt có một đoạn ngừng dài ở miền oxi (hình 23.3). Miền này ứng với giai đoạn tách oxi trên bề mặt điện cực. Điều đó chứng tỏ oxi liên kết với bề mặt điện cực rất chặt. Giữa oxi và kim loại điện cực đã tạo thành một hợp chất bề mặt của một pha mới.



Hình 23.2. Đường cong tích điện của điện cực Pt trong các dung dịch chất điện li.



Hình 23.3. Đường cong tích điện của điện cực Pt ở miền oxi.

3. Cơ sở nhiệt động của trạng thái bề mặt hấp phụ hidro và oxi

Giả dụ, ngâm điện cực nghiên cứu vào dung dịch axít có một lượng muối dư (lớn gấp trăm lần) : HA + CA, thí dụ điện cực hiđrô ngâm vào dung dịch H_2SO_4 0,01N + Na_2SO_4 1N. Nếu gọi điện tích của bề mặt điện cực ở trạng thái đầu là ε_o, nồng độ bề mặt của H_{hp} là A_H^o thì điện lượng trên 1 cm^2 ở trạng thái đầu Q_o bằng :

$$Q_o = \varepsilon_o - FA_H^o$$

Tương tự, điện lượng ở trạng thái cuối Q bằng : $Q = \varepsilon - FA_H$ với ε và A_H là điện tích và nồng độ bề mặt của H_{hp} ở trạng thái cuối. Biến thiên điện lượng giữa trạng thái đầu và cuối bằng :

$$\Delta Q = Q - Q_o = (\varepsilon - FA_H) - (\varepsilon_o - FA_H^o) \qquad (23.5)$$

Ứng dụng phương trình Gibbs (22.1) cho hệ, ta có :

$$d\sigma = -G_H d\mu_H - G_H{}^+ \cdot d\mu_H{}^+ \qquad (23.6)$$

trong đó G_H, $G_H{}^+$ là độ hấp phụ Gibbs của H và H^+ trên bề mặt điện cực. Ta xét ý nghĩa vật lí của G_H và $G_H{}^+$. Nếu giả dụ rằng, trên $1cm^2$ bề mặt có hai điện tích âm và hút hai cation và có ba nguyên tử hiđro. Nếu tăng bề mặt lên $1cm^2$, để cho cấu trúc không đổi, ta phải đưa vào hệ hai nguyên tử hiđro để ion hóa nó thành H^+ : $2H \rightarrow 2H^+ + 2e$. Ngoài ra, phải có ba nguyên tử hiđro nữa. Bởi vậy, $G_H = 5$. Trong đó $A_H = 3$ và $\varepsilon = -2$. Trong trường hợp chung ta có :

$$5 = 3 - (-2) : G_H = A_H - \varepsilon/F \qquad (23.7)$$

Còn $G_H{}^+$ phụ thuộc vào việc ion H^+ có ở bề mặt hay bị cation chất nền đẩy vào dung dịch. Nếu các ion H^+ còn ở ranh giới lớp điện kép thì nồng độ bề mặt của ion H^+ ($A_H{}^+$) bằng hai (vì có 2 ion hiđro). Nếu diện tích bề mặt tăng thêm $1cm^2$ nữa, hai ion H^+ thêm vào là do phản ứng ion hóa $2H \rightarrow 2H^+ + 2e$ nên không phải chuyển một lượng ion H^+ nào từ dung dịch lên bề mặt và ta cũng không cần phải thêm một lượng ion H^+ nào vào dung dịch. Do đó, độ hấp phụ Gibbs $G_H{}^+$ (tức là số dư thừa bề mặt của ion H^+) bằng không (trên bề mặt không có một ion H^+ nào dư cả) : $G_H{}^+ = 0$ Nếu dung dịch có dư muối lạ, các cation chất nền đẩy toàn bộ ion H^+ ra khỏi lớp điện kép, thì nồng độ bề mặt của H^+ bằng không ($A_H{}^+ = 0$) và sự hấp phụ Gibbs của H^+ là âm hai ($G_H{}^+ = -2$). Do đó, ta có thể viết :

$$G_H{}^+ = A_H{}^+ + \varepsilon/F \qquad (23.8)$$

còn trong trường hợp có dư chất điện li nền :

$$A_H{}^+ = 0 \text{ thì } : G_H{}^+ = \varepsilon/F \qquad (23.9)$$

So sánh (23.5) và (23.7), suy ra $F.G_H = -Q$ (23.10)

Xuất phát từ điều kiện cân bằng điện hóa ta có thể viết :

$$\varphi = {}_2\varphi_d - {}_1\varphi_d = \frac{\mu_H^o - \mu_H{}^+ - \mu_e}{F} - \frac{\mu_H - \mu_H{}^+ - \mu_e}{F} = \text{const} - \mu_{H/F}$$

hoặc ở dạng vi phân :

$$d\varphi = d\mu_{H/F} \qquad (23.11)$$

Đặt các phương trình (23.9), (23.10) và (23.11) vào phương trình (23.6) ta có :

$$d\sigma = -Qd\varphi - \frac{\varepsilon}{F} d\mu_{H^+} \qquad (23.12)$$

Theo tính chất của vi phân toàn phần (xem chương I, tập I cuốn Hóa lí), ta có :

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial \mu_{H^+}}\right)_{\varphi} = \frac{1}{F}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}\right)_{\mu_{H^+}} \qquad (23.13)$$

hoặc

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial \mu_{H^+}}\right)_{\varphi} = -\left(\frac{\partial Q}{\partial \varphi}\right)_{\mu_{H^+}} \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{H^+}}\right)_{Q} \qquad (23.14)$$

Bởi vậy, từ (23.13) và (23.14) suy ra :

$$\frac{1}{F}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}\right)_{\mu H^+} = -\left(\frac{\partial Q}{\partial \varphi}\right)_{\mu_{H^+}} \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{H^+}}\right)_{Q}$$

Đại lượng $(\partial Q/\partial \varphi)_{\mu_{H^+}}$ là điện dung phân cực tổng quát của điện cực C_{tp} ;

$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}\right)_{\mu_{H^+}} = C$ là điện dung lớp điện kép. Do đó,

$$\frac{1}{F} \cdot C = -C_{tp} \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{H^+}}\right)_{Q}$$

hay :

$$C = -F \cdot C_{tp} \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{H^+}}\right)_{Q} = -\frac{FC_{tp}}{2{,}3RT} \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \log a_{H^+}}\right)_{Q} = \frac{C_{tp}}{0{,}058} \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial pH}\right)_{Q}$$

Đại lượng $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial pH}\right)_{Q}$ biểu diễn phần điện dung lớp điện kép trong điện dung phân cực, được gọi là bước nhảy thế đẳng điện. Đại lượng này có thể xác định được bằng cách đo thế φ ở các dung dịch có pH khác nhau. Phương pháp đo $(\partial \varphi/\partial \mu_{H^+})_Q$ được gọi là phương pháp bước nhảy thế đẳng điện.

§24. Thế điện tích không toàn phần và thế điện tích không tự do

Xuất phát từ giả thuyết về lớp điện kép người ta thấy rằng điện tích của bề mặt điện cực phân cực lí tưởng được xác định bằng biểu thức :

$$\varepsilon = z_- FG_- - z_+ FG_+ \qquad (24.1)$$

Nhưng để ε thể hiện điện tích mặt kim loại của lớp điện kép ta phải giả thiết rằng điện tích của các ion không thay đổi trong quá trình hấp phụ. Nếu điện tích các ion thay đổi, chứng tỏ các ion đã chuyển từng phần điện tích của mình lên điện cực ; lúc đó, biểu thức (24.1) không thỏa mãn nữa. Việc chuyển điện tích của ion cho điện cực trong quá trình hấp phụ thể hiện rõ rệt trên các điện cực nhóm platin, nhóm sắt và hàng loạt điện cực rắn khác. Khi ion chuyển điện tích cho điện cực trong quá trình hấp phụ, cấu trúc lớp bề mặt trở nên rất phức tạp. Vì vậy, người ta đưa vào hai khái niệm mới : điện tích tự do và điện tích toàn phần. Điện tích tự do của bề mặt (còn gọi là điện tích điện cực) là điện tích ở trên bề mặt kim loại khi xảy ra quá trình hấp phụ nhưng không xảy ra quá trình chuyển một phần điện tích cho điện cực, hay nói cách khác đi, điện tích tự do của bề mặt là điện tích của lớp điện kép ở trên bề

mặt điện cực khi không có quá trình chuyển điện tích qua lớp điện kép này. Nếu biểu diễn theo phương trình Lippmann, điện tích tự do bằng

$$\varepsilon = -\left(\frac{d\sigma}{d\varphi}\right)_{\mu_i} \qquad (24.2)$$

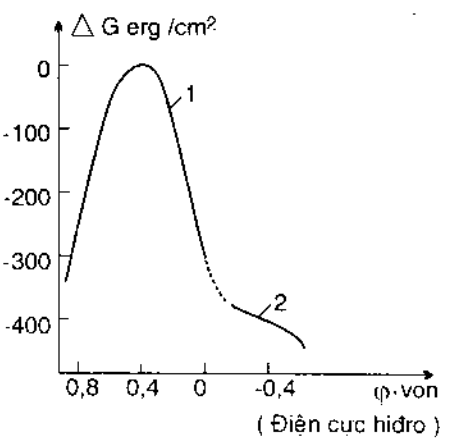
Như trên đã nói, quá trình chuyển từng phần điện tích qua lớp điện kép khi hấp phụ chỉ xảy ra trên các điện cực nhóm Pt, nhóm sắt v.v. Vì vậy, điện tích toàn phần của điện cực là lượng điện cần truyền cho điện cực khi bề mặt điện cực tăng thêm $1cm^2$ sao cho hiệu thế điện cực - dung dịch còn không đổi nếu hóa thế của tất cả các cấu tử dung dịch (và cả các cấu tử điện cực) đều không đổi. Đại lượng $Q = -F \cdot G_H$ (phương trình (23.10)) được coi là điện tích toàn phần của điện cực platin, vì từ phương trình (23.12) suy ra :

$$G_H = -\frac{Q}{F} = -\left(\frac{d\sigma}{d\varphi}\right)_{\mu_{H^+}} \qquad (24.3)$$

Phương trình (24.3) có thể coi như phương trình Lippmann của điện cực platin thuận nghịch ở $\mu_{H^+} = const$. Nhưng, cũng từ phương trình (23.12) suy ra :

$$-\left(\frac{d\sigma}{d\mu_{H^+}}\right)_{\mu_H} = \frac{Q'}{F} = G_{H^+} \qquad (24.4)$$

$Q' = F \cdot G_{H^+}$ cũng được coi là điện tích toàn phần của điện cực platin. Phương trình (24.4) là phương trình Lippmann đối với điện cực platin ở điều kiện $\mu_H = const$. Bởi vậy, đối với điện cực platin ta nhận được hai phương trình Lippmann. Đó là do thế của điện cực platin có thể thay đổi bằng hai cách : thay đổi áp suất hiđrô ở pH không đổi và làm thay đổi pH ở áp suất hiđrô không đổi. Khi làm thay đổi áp suất hiđrô ở pH không đổi, lượng hiđrô và ôxi hấp phụ trên điện cực thay đổi làm điện tích bề mặt thay đổi. Nhưng nếu áp suất không đổi mà pH thay đổi, lượng ion hiđrô hấp phụ làm điện tích bề mặt cũng thay đổi theo. Tương ứng với hai phương trình (24.3) và (24.4) trên điện cực platin có hai loại đường cong điện mao dẫn. Đường cong điện mao dẫn tương ứng với phương trình 24.3 là đường cong điện mao dẫn loại I. Đường cong tương ứng với phương trình (24.4) là đường cong điện mao dẫn loại II. Vẽ đường cong điện mao dẫn loại I dựa vào đường cong tích điện trong dung dịch tương ứng.



Hình 24.1. Đường cong điện mao dẫn loại I và loại II của điện cực Pt trong dung dịch :
1. H_2SO_4 0,01N + Na_2SO_4 1N.
2. Na_2SO_4 1N ở $\varphi = 0V$.

Vẽ đường cong điện mao dẫn loại II dựa vào việc đo G_{H^+} theo pH ở các φ không đổi. Các đường cong điện mao dẫn loại I và loại II của điện cực Pt vẽ trên hình 24.1. Thế tương ứng với cực đại của đường cong điện mao dẫn loại I là thế điện tích không toàn phần $\varphi_{Q=0}$, còn cực đại của đường điện mao dẫn loại II là thế điện tích không tự do $\varphi_{\varepsilon=0}$. Xác định thế điện tích không tự do bằng phương pháp hấp phụ.

Để xác định thế điện - tích - không toàn phần, ta vẽ đường cong tích điện (hình 23.2, đường 1). Từ biểu thức (23.7) suy ra :

$$Q' = -FG_H = \varepsilon - F \cdot A_H$$

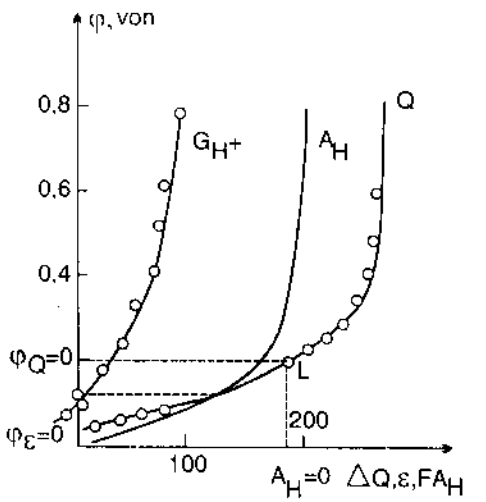
nhưng $\varepsilon = -FG_{H^+}$

suy ra : $-F \cdot G_H = -FG_{H^+} - F \cdot A_H$

hay : $$A_H = G_H - G_{H^+} \qquad (24.5)$$

Đường cong tích điện $Q - \varphi$ (hay $G_H - \varphi$), đường cong hấp phụ $G_{H^+} - \varphi$ đều xác định được bằng thực nghiệm. Từ biểu thức (24.5) ta có thể xác định được đường $A_H - \varphi$ bằng cách lấy đường cong tích điện trừ đường cong hấp phụ (hình 24.2). Nếu $A_H = 0$ thì $G_H = G_{H^+}$, hay $FG_H = FG_{H^+}$, hay nói khác đi, cả hai loại điện tích toàn phần của điện cực Pt đều bằng nhau. Như vậy, ta kéo dài đường $A_H = 0$, đường này sẽ cắt đường cong tích điện ở một điểm. Điểm này có $A_H = 0$. Trên điểm này là miền lớp kép

G_H nguyên tử hiđro hấp phụ biến thành ion hiđro ở mặt dung dịch của lớp điện kép. Ở dưới điểm này, bề mặt có dư hiđro hấp phụ nên nồng độ bề mặt của hiđrô A_H khác không, G_H cũng khác không. Miền này là miền hấp phụ hiđrô. Ở chính điểm L này, $A_H = 0$, toàn bộ G_H biến thành G_{H^+} nên $G_H = 0$. Do đó $Q = 0$. Thế có $Q = 0$ là thế điện tích không toàn phần.



Hình 24.2. Phương pháp xác định thế điện tích không toàn phần trong dung dịch HCl 0,01 N + KCl 1N của điện cực Pt.

Bảng 24.1. **Các thế điện tích không tự do và thế điện tích không toàn phần trên các kim loại nhóm Pt**

Điện cực	Dung dịch	$\varphi_{\varepsilon=0}$, V	$\varphi_{Q=0}$, V
Platin	Na_2SO_4 1N + H_2SO_4 0,01 N	+0,16	+0,23
	KCl 1N + HCl 0,01 N	+0,05	+0,16
Paladi	Na_2SO_4 0,1 N + H_2SO_4 0,002 N	+0,10	+0,25
Rodi	Na_2SO_4 1N + H_2SO_4 0,01N	−0,04	+0,05
Iridi	Na_2SO_4 1N + H_2SO_4 0,01 N	−0,06	+0,095

§25. Điện dung lớp điện kép

Có thể coi lớp điện kép như một tụ điện phẳng có điện dung xác định. Điều khác nhau cơ bản giữa hệ điện hóa và tụ điện thường là ở chỗ : trên ranh giới phân chia điện cực - dung dịch xảy ra phản ứng điện hóa và quá trình tích điện cho lớp điện kép. Do đó, trong trường hợp chung, dòng I chạy qua ranh giới điện cực - dung dịch

thường có hai thành phần : dòng tích điện cho lớp điện kép I_{td} và dòng farađây I_f do xảy ra phản ứng điện hóa :

$$I = I_{td} + I_f \tag{25.1}$$

Do đó, lượng điện q truyền cho ranh giới này cũng có thể chia thành hai phần : phần dùng để tích điện kép và phần dùng cho phản ứng điện hóa q_f :

$$q = q_{td} + q_f \tag{25.2}$$

Dòng I làm cho thế điện cực biến thiên một đại lượng $\Delta\varphi$. Chia biểu thức (25.2) cho $\Delta\varphi$ ta được :

$$\underbrace{\frac{q}{\Delta\varphi}}_{C_{chung}} = \underbrace{\frac{q_{td}}{\Delta\varphi}}_{C_{lk}} + \underbrace{\frac{q_f}{\Delta\varphi}}_{C_f} \tag{25.3}$$

trong đó C_{chung} là điện dung phân cực tổng cộng của điện cực ; C_{lk} – điện dung lớp điện kép ; C_f – điện dung của phản ứng điện hóa, còn gọi là giả điện dung.

Phương pháp đo điện dung lớp điện kép. Nếu trên điện cực không xảy ra phản ứng điện hóa nào và diện tích điện cực phụ lớn hơn diện tích điện cực nghiên cứu rất nhiều, ta có thể xem sơ đồ bình đo như điện dung vi phân C mắc nối tiếp với điện trở dung dịch R. Lúc đó, phương trình chung mô tả mối liên hệ giữa dòng I chạy qua mạch và biến thiên hiệu thế ở hai đầu mạch $d\varphi/dt$ có dạng :

$$\frac{d\varphi}{dt} = R \cdot \frac{dI}{dt} + \frac{I}{C} \tag{25.4}$$

Từ phương trình (25.4) ta thấy có rất nhiều phương pháp đo điện dung. Sau đây ta nêu vài ví dụ :

1) Nếu cho I = const thì $\frac{dI}{dt} = 0$, phương trình (25.4) thành : $\frac{d\varphi}{dt} = \frac{I}{C}$ hay $d\varphi = \frac{I}{C}dt$. Lấy tích phân phương trình này ta được :

$$\varphi = \varphi_o + \frac{I}{C}t \tag{25.5}$$

nhưng Q = I . t (Q là điện lượng), ta có :

$$\varphi = \varphi_o + \frac{Q}{C}.$$

Đây là phương trình đường cong tích điện. Độ dốc đường cong tích điện là điện dung.

2) Nếu cho φ biến thiên theo thời gian : $\varphi = \varphi_o + vt$ với $v = \frac{d\varphi}{dt}$ – tốc độ biến thiên thế. Giải phương trình (25.4) đối với trường hợp riêng này, ta được :

$$I = vC\left[1 - \exp\left(-\frac{t}{RC}\right)\right]$$

Khi dung dịch rất đặc, R nhỏ và RC $\ll$t, phương trình trên có thể viết :

$$I = vC \tag{25.6}$$

nghĩa là điện dung tỉ lệ với dòng chạy qua mạch. Dựa vào công thức (25.6) Loveland và Elving đã đặt các xung tam giác lên điện cực nghiên cứu. Biên độ của xung tam giác là 2V. Ghi dòng bằng dao động kí. Trên màn huỳnh quang của dao động kí ta

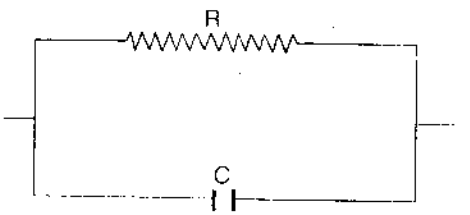
nhận được hai đường cong điện dung tương ứng với nhánh lên và nhánh xuống của xung tam giác.

3. Nếu cho dòng xoay chiều vào điện cực nghiên cứu ta dễ dàng tìm được trở kháng Z của dòng xoay chiều tạo thành từ điện trở và điện dung mắc nối tiếp :

$$Z = R - \frac{j}{C\omega} \qquad (25.7)$$

trong đó $j = \sqrt{-1}$, ω - tần số góc xoay chiều.

Phương trình (25.7) là cơ sở của các phép đo điện dung bằng dòng xoay chiều. Nhưng phương pháp chính xác và hay dùng nhất là phương pháp cầu trở kháng (cầu impêđăng) do Dolin và Ershler đề ra. Khi cho dòng xoay chiều có tần số cao đi qua ranh giới phân chia điện cực - dung dịch, dòng điện đó phải tích điện cho lớp điện kép và phải chạy qua lớp phân chia điện cực - dung dịch. Vì vậy, ranh giới phân chia đó có thể tưởng tượng như một tụ điện phẳng mắc song song với một dây dẫn (hình 25.1)



Hình 25.1. Sơ đồ điện tương đương lớp điện kép.

Ngoài điện cực nghiên cứu, trong bình đo còn có một điện cực phụ có điện tích lớn gấp trăm lần điện cực nghiên cứu và phải là điện cực trơ (không tham gia phản ứng điện hóa). Lúc đó, điện dung đo được chính là điện dung lớp điện kép của điện cực nghiên cứu. Trên hình 25.2, ta thấy khi cầu cân bằng - thế ở a bằng thế ở c -, ta có : $Z_1 \cdot Z_3 = Z_2 \cdot Z_4$.

Vì $Z_3 = Z_4$ nên $Z_1 = Z_2$. Nhưng vì Z tính theo công thức (25.7) nên :

$$R_1 - \frac{j}{C_1\omega} = R_2 - \frac{j}{C_2\omega}$$

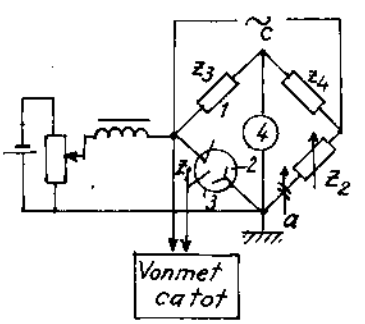
trong đó R_2 - điện trở của hộp điện trở ; C_2 - điện dung ở hộp điện dung suy ra :

$$R_1 = R_2 \text{ và } C_1 = C_2$$

Ảnh hưởng của sự hấp phụ đến điện dung của điện cực thủy ngân. Ta nghiên cứu kết quả đo điện dung lớp điện kép. Trên hình 25.3 biểu diễn đường cong điện dung của điện cực thủy ngân trong dung dịch NaF ở nồng độ 0,1 N và 0,01 N. Ta biết rằng NaF không phải là chất hoạt động bề mặt. Có thể giải thích định tính dạng đường cong vi phân dựa vào công thức tính điện dung của tụ điện phẳng :

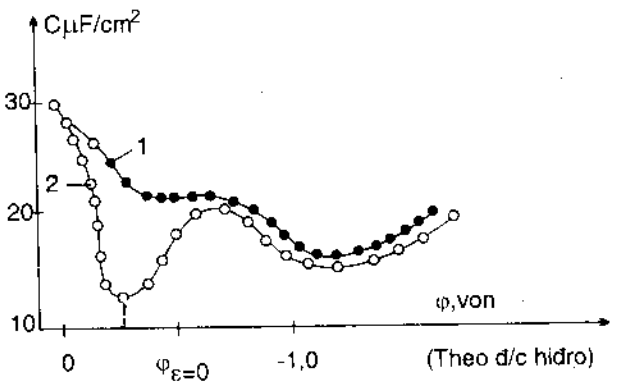
$$C = \frac{\varepsilon_D}{4\pi d} \qquad (25.8)$$

trong đó ε_D - hằng số điện môi ; d - khoảng cách trung bình giữa hai lớp điện kép. Ở những thế dương hơn thế điện tích không $\varphi_{\varepsilon=0}$, lớp điện kép là một tụ điện có bề mặt điện cực tích điện dương và bản dung dịch của nó là các anion F^-. Thế càng



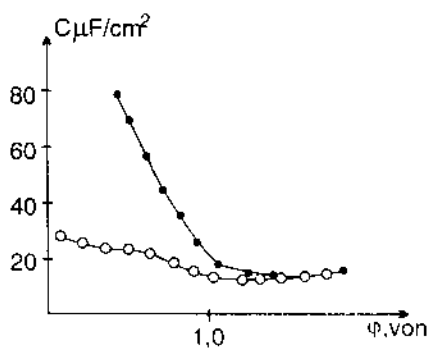
Hình 25.2. Sơ đồ cầu đo điện dung bằng dòng xoay chiều : 1) điện cực nghiên cứu ; 2) điện cực phụ ; 3) điện cực so sánh ; 4) dụng cụ chỉ không ; 5) nguồn xoay chiều $Z_3 = Z_4$: điện trở cố định ; Z_1 - trở kháng bình đo.

dương, anion càng bị biến dạng. Vì vậy, khoảng cách giữa trung tâm anion với điện cực càng nhỏ, theo công thức (25.8) C càng tăng.



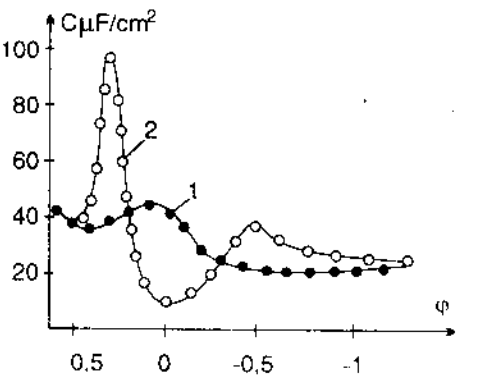
Hình 25.3. Đường cong điện dung của điện cực thủy ngân trong dung dịch NaF.

Ngược lại, nếu điện tích dương của bề mặt càng giảm, d càng lớn và C càng nhỏ. Ở miền bề mặt tích điện âm, các anion bị đẩy khỏi bề mặt điện cực. Trên bề mặt điện cực có một lớp điện kép mới ngược với lớp điện kép cũ : điện cực là bản âm của lớp điện kép còn bản dung dịch của lớp điện kép này là các cation Na^+. Vì các cation khó bị biến dạng hơn các anion nên khoảng cách giữa trung tâm điện tích dương của cation và bề mặt điện cực sẽ lớn hơn, do đó, C của lớp điện kép sẽ nhỏ hơn. Trên đường cong điện dung ta cũng quan sát được C giảm dần khi thế dịch về phía âm. Đến một giá trị thế nào đó, các cation bắt đầu bị biến dạng, d bắt đầu nhỏ dần nếu ta dịch chuyển thế về phía âm hơn. Lúc đó, C sẽ tăng khi thế âm. Khi bề mặt tích điện cao hơn nữa, lớp điện kép sẽ bị phá hủy do xảy ra phản ứng điện hóa : Ở miền bề mặt tích điện dương cao, thủy ngân sẽ bị hòa tan. Ở miền bề mặt tích điện âm cao, ion Na^+ sẽ bị phóng điện để tạo thành hỗn hống natri. Vì thế, người ta không nghiên cứu lớp điện kép ở những miền ấy. Trong những dung dịch loãng, đường cong điện dung giảm rất mạnh ở những điểm gần thế điện tích không và đạt được cực tiểu ở chính điểm $\varphi_{\varepsilon=0}$. Dung dịch càng loãng, cực tiểu càng rõ nét và càng thấp. Nguyên nhân xuất hiện cực tiểu như sau : Ở gần điểm điện tích không $\varphi_{\varepsilon=0}$, điện tích bề mặt rất nhỏ, lực tĩnh điện của điện cực không lớn hơn lực chuyển động nhiệt nên điện cực khó có khả năng hút các ion lại gần mình. Trong dung dịch loãng, số ion đến điện cực để tạo lớp điện kép càng ít, lớp điện kép càng bị khuếch tán. Vì thế, khoảng cách giữa các mặt lớp điện kép càng tăng mạnh làm cho điện dung lớp điện kép giảm xuống nhanh. Lớp điện kép bị khuếch tán nhiều nhất ở $\varphi_{\varepsilon=0}$. Do đó, vị trí cực tiểu nằm ở $\varphi_{\varepsilon=0}$. Các anion hấp phụ đặc biệt có trên điện cực sẽ làm cho d giảm mạnh. Vì thế, điện dung lớp điện kép của dung dịch có các anion hấp phụ đặc biệt ở miền bề mặt tích điện dương sẽ cao hơn (hình 25.4).



Hình 25.4. Các đường cong điện dung của điện cực thủy ngân trong dung dịch NaF (1) và NaCl (2) 0,1 N.

Khi thêm một lượng chất hữu cơ vào dung dịch chất điện li, đường cong điện dung có dạng như hình 25.5. Đường cong điện dung có hai cực đại rất nhọn và cao, ở gần $\varphi_{\varepsilon=0}$, đường điện dung hầu như nằm song song với trục hoành với giá trị điện dung khoảng 4 - 6 μ. F/cm^2. Đường cong điện dung trong dung dịch chất hữu cơ có thể chia thành ba miền rõ rệt : miền hấp phụ ở giữa và hai miền khử hấp phụ ở hai bên. Khi tăng nồng độ chất hữu cơ, đoạn cực tiểu cũng dài thêm về cả hai phía, còn giá trị miền hấp phụ vẫn không đổi. Nồng độ chất hữu cơ tăng còn làm tăng hai cực đại.



Hình 25.5. Đường cong điện dung của điện cực Hg trong dung dịch 0,1 N NaF (1) và NaF 0,1 N + n - C_4H_9OH 0,1N.

Người ta giải thích đường cong điện dung trong dung dịch chất hữu cơ như sau : Biết rằng, các chất hữu cơ chỉ bị hấp phụ ở những thế gần $\varphi_{\varepsilon=0}$. Tại miền hấp phụ này các phân tử hữu cơ bị hấp phụ sẽ đẩy các phân tử nước lưỡng cực ra khỏi bề mặt điện cực làm cho hằng số điện môi của lớp điện kép giảm đi rất nhiều từ ε_D = 80 đối với nước đến ε_D = 10 đối với các chất hữu cơ và làm tăng khoảng cách giữa hai mặt lớp điện kép lên rất nhiều. Do đó, điện dung C sẽ giảm. Khi giá trị thế tuyệt đối của bề mặt tăng lên năng lượng của tụ điện lớp điện kép tăng lên cho đến khi phân tử nước lại có khả năng bị kéo vào bề mặt điện cực và đẩy các phân tử chất hữu cơ bị hấp phụ ra khỏi bề mặt điện cực : chất hữu cơ bị khử hấp phụ. Trên đường cong điện dung trong dung dịch có chất hữu cơ hoạt động bề mặt ta quan sát được hai cực đại rất cao. Bây giờ ta cần phải giải thích sự xuất hiện hai cực đại ấy.

Giả dụ rằng, bề mặt điện cực là 1cm^2. Diện tích bề mặt đã bị các phân tử chất hữu cơ hấp phụ là θ cm^2, phần diện tích còn chưa bị hấp phụ là (1 - θ) cm^2. Như vậy, điện tích chung của bề mặt điện cực là tổng của hai loại điện tích : điện tích của phần bề mặt đã bị chất hữu cơ hấp phụ ε và điện tích của phần bề mặt còn tự do ε_o :

$$\varepsilon = \varepsilon_o (1 - \theta) + \varepsilon' . \theta \qquad (25.9)$$

Lấy vi phân phương trình (25.9) theo thế φ ta được :

$$\frac{d\varepsilon}{d\varphi} = \frac{d\varepsilon_o}{d\varphi}(1 - \theta) - \frac{d\theta}{d\varphi}\varepsilon_o + \frac{d\varepsilon'}{d\varphi}\theta + \frac{d\theta}{d\varphi}\varepsilon'$$

hay

$$\frac{d\varepsilon}{d\varphi} = \frac{d\varepsilon_o}{d\varphi}(1 - \theta) + \frac{d\varepsilon'}{d\varphi}\theta + \frac{d\theta}{d\varphi}(\varepsilon' - \varepsilon_o) \qquad (25.10)$$

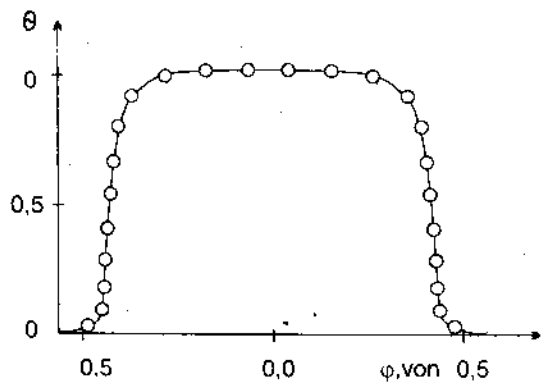
Nhưng $\frac{d\varepsilon}{d\varphi}$ = C - điện dung của điện cực ; $\frac{d\varepsilon_o}{d\varphi} = C_o$ - điện dung của phần bề mặt điện cực còn chưa bị hấp phụ ; $\frac{d\varepsilon'}{d\varphi}$ = C' - điện dung của phần bề mặt điện cực đã bị hấp phụ. Vì vậy, phương trình (25.10) có thể viết :

$$C = C_o(1 - \theta) + C'\theta + \frac{d\varepsilon}{d\varphi}(\varepsilon' - \varepsilon_o) \qquad (25.11)$$

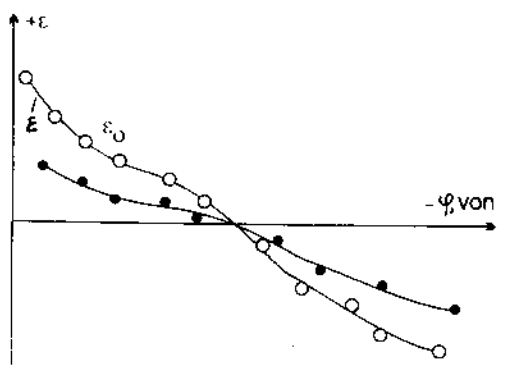
Dựa vào phương trình (25.11) để giải thích đường cong điện dung trong dung dịch chất hữu cơ. Ở miền hấp phụ chất hữu cơ, điện tích bề mặt không bị hấp phụ bằng không ($\varepsilon_o = 0$). Điện tích bề mặt điện cực chỉ còn do ε' quyết định : $\varepsilon = \varepsilon'\theta$. Điện dung C_o bằng không vì $\varepsilon_o = 0$, phương trình (25.11) thành :

$$C = C'\theta + \varepsilon' \frac{d\theta}{d\varphi} \qquad (25.12)$$

Ta biết rằng, ở các thế hấp phụ, sự biến thiên diện tích hấp phụ θ theo thế φ không lớn (hình 25.5). Vì vậy, $\frac{d\theta}{d\varphi} = 0$, số hạng thứ hai của vế phải phương trình (25.12) rất nhỏ, có thể bỏ qua : C = C'θ. Ta thấy, điện dung của điện cực ở miền thế hấp phụ là không đổi, vì $\theta = 1$, đường biểu diễn song song với trục hoành.



Hình 25.6. Sự phụ thuộc của độ lấp đầy bề mặt θ của chất hữu cơ vào thế điện cực trong dung dịch NaF 0,1 N + C_4H_9OH 0,3M.



Hình 25.7. Đường cong điện tích của dung dịch không có chất HDBM (ε_o) và có chất HDBM (ε').

Khi đã khử hấp phụ hoàn toàn, $\theta = 0$ và $\varepsilon' = 0$. Phương trình (25.11) thành : $C = C_o$, nghĩa là điện dung lớp điện kép C lúc này là điện dung trong dung dịch không có chất hấp phụ C_o. Ở miền hấp phụ - khử hấp phụ (hai cực đại của đường cong điện dung), θ thay đổi rất mạnh, nhưng thế chỉ cần thay đổi rất nhỏ $d\varphi$ cũng đủ làm cho $d\theta$ thay đổi rất nhiều, nghĩa là $d\theta/d\varphi$ rất lớn. Vì vậy, ở miền thế hấp phụ - khử hấp phụ, số hạng thứ ba của phương trình (25.11) $(\varepsilon' - \varepsilon_o)\frac{d\theta}{d\varphi}$ đóng vai trò quyết định. Từ các dữ kiện đường cong điện mao dẫn ta vẽ được đường cong điện tích điện cực phụ thuộc vào thế (hình 25.7).

Khi bề mặt tích điện dương $\varepsilon_o > \varepsilon'$, nghĩa là $\varepsilon' - \varepsilon_o < 0$, ở miền này :

$$\frac{d\theta}{d\varphi} < 0 \text{ (xem hình 25.6)}$$

vậy $(\varepsilon' - \varepsilon_o)\frac{d\theta}{d\varphi} > 0$.

Ở nhánh có $\varepsilon > 0$ ta thấy xuất hiện một cực đại. Khi bề mặt điện cực tích

điện âm, từ hai hình 25.6 và 25.7 ta thấy $\varepsilon' > \varepsilon_o$ và $\frac{d\theta}{d\varphi} > 0$, nên $(\varepsilon' - \varepsilon_o)\frac{d\theta}{d\varphi} > 0$. Lúc này, ta cũng quan sát được một cực đại.

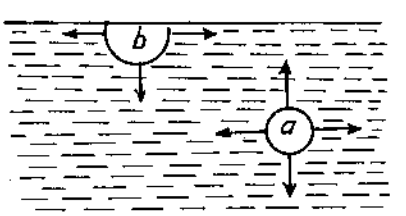
Đường cong điện dung vi phân là một đặc điểm quan trọng của lớp điện kép. Theo các dữ kiện điện dung vi phân ta có thể tính được điện tích của điện cực, nghiên cứu sự hấp phụ các ion và các phân tử trung hòa, đồng thời cũng có thể xác định thế điện tích không và hàng loạt các đại lượng đặc trưng cho cấu tạo lớp điện kép. Đối với các hợp chất mạch thẳng, khi nồng độ của chúng tăng, miền cực tiểu trên đường cong điện dung càng mở rộng và chiều hexylic có hiện tượng tạo các lớp đa phân tử trên bề mặt điện cực. Các chất nền không có ảnh hưởng gì đến đường cong điện dung ở miền bề mặt tích điện âm, còn ở miền bề mặt tích điện dương, nó làm giảm pích hấp phụ theo dãy : KI > KCNS > KCl > $KClO_4$.

Độ phân cực của dung môi cũng ảnh hưởng đến pích hấp phụ - khử hấp phụ. Nếu độ phân cực càng giảm, chiều cao của pích càng giảm. Khi nghiên cứu sự hấp phụ phân tử vòng thơm như $C_6H_5NH_2$ ta thấy đường cong điện dung trong dung dịch này hoàn toàn giống đường cong điện dung trong dung dịch rượu mạch thẳng. Nhưng, thực ra, trong dung dịch rượu mạch thẳng, hai cực đại của đường cong điện dung liên quan đến quá trình hấp phụ - khử hấp phụ, còn trong dung dịch có anilin $C_6H_5NH_2$ sự hấp phụ - khử hấp phụ chỉ liên quan đến cực đại catốt. Còn các cực đại anốt liên quan đến quá trình tái định hướng các phân tử anilin hấp phụ trên bề mặt điện cực. Khi bề mặt tích điện âm, phân tử anilin đứng thẳng trên bề mặt. Khi bề mặt dương sẽ định hướng nhóm benzen tới bề mặt điện cực, các điện tử π của vòng benzen sẽ tương tác với điện tích dương của bề mặt.

§26. Các phương pháp nghiên cứu lớp điện kép trên ranh giới dung dịch - không khí

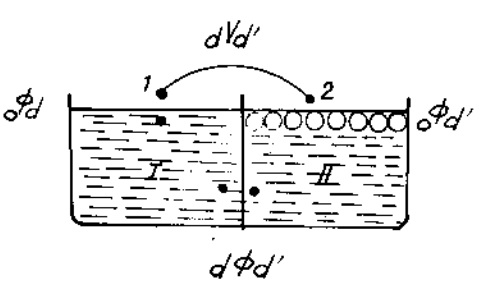
Khi hòa tan một chất nào đó vào chất lỏng, chất tan đó chịu nhiều lực tác dụng : lực tác dụng giữa chất tan và chất tan, lực tác dụng giữa chất tan và dung môi, lực trọng trường, lực hút và lực đẩy tĩnh điện, lực chuyển động nhiệt. Sự phân bố chất tan trong dung dịch tuân theo hiệu ứng thống kê.

Đối với các chất tan nằm trong lòng dung dịch, các lực tương tác tĩnh điện chất tan - chất tan, chất tan - dung môi... bằng nhau về mọi phía. Vì vậy, tổng tất cả các lực tác dụng lên chất tan sẽ bằng không. Nói khác đi, các lực tương tác đó bổ chính cho nhau (xem hình 25.1a)



Hình 26.1. Các lực tương tác lên chất tan.

Đối với các chất tan nằm trên bề mặt thoáng của dung dịch, các lực tương tác đó không bổ chính (hình 25.1b) làm cho sức căng bề mặt của bề mặt thoáng bị thay đổi. Vì vậy, cũng như trong trường hợp kim loại - dung dịch, yếu tố xác định năng lượng dư của bề mặt



Hình 26.2. Các bước nhảy thế trên ranh giới hai dung dịch.

thoáng này là sức căng bề mặt. Các chất hấp phụ trên bề mặt thoáng của nước sẽ làm giảm sức căng bề mặt của nước. Trên ranh giới phân chia dung dịch - không khí có sự hấp phụ định hướng các phân tử lưỡng cực làm xuất hiện trên ranh giới này một bước nhảy $\Delta\varphi$. Ta giả dụ rằng, có hai dung dịch tiếp xúc với nhau qua màng bán thấm. Dung dịch 1 chứa chất hữu cơ hấp phụ trên bề mặt dung dịch, còn dung dịch 2 không có chất hữu cơ hấp phụ. Chất điện li của cả hai dung dịch đều giống nhau. Như vậy, khi chuyển một đơn vị điện tích từ điểm 1 sang điểm 2 ta có :

$$_dV_{d'} = {}_o\phi_d + {}_d\phi_{d'} - {}_o\phi_{d'}$$

Vì sự hấp phụ chất hữu cơ chỉ xảy ra trên ranh giới phân chia dung dịch - không khí, nên $_d\Phi_{d'} \approx 0$ (nếu nồng độ chất điện li bằng nhau). Bởi vậy, việc xác định thực nghiệm đại lượng $\Delta\varphi$: $\Delta\varphi = {}_o\phi_d - {}_o\phi_{d'}$ (thường được gọi là bước nhảy thế hấp phụ) thực ra là xác định thế Volta của hai dung dịch.

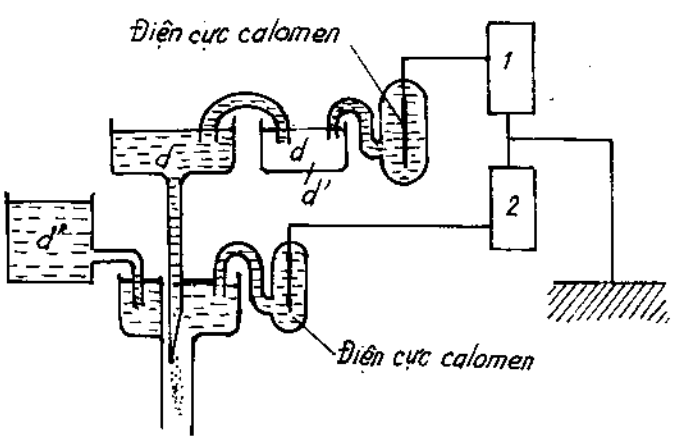
Để xác định bằng thực nghiệm thế Volta $_dV_{d'}$ có thể sử dụng mạch điện hóa sau đây :

điện cực calomen ⋮ d' ⋮ $\xleftrightarrow[\text{không khí}]{A\ \Delta\Psi\ B}$ ⋮ d ⋮ d' ⋮ điện cực calomen

$_{cal}\phi_{d'}$ $_d\phi_o$ $_o\phi_d$ $_d\phi_{d'}$ $_d\phi_{cal}$

trong đó d - dung dịch chuẩn (KCl 0,01 N ; d' - dung dịch nghiên cứu ; $\Delta\Psi$ - hiệu thế tĩnh điện ở khe giữa hai điểm A và B trong không khí ở sát mặt hai dung dịch không tiếp xúc. Hiệu thế của mạch này bằng :

$$\varphi = {}_d\phi_o + \Delta\Psi + {}_o\phi_d + {}_d\phi_{d'} = {}_o\phi_d + {}_d\phi_{d'} - {}_o\phi_{d'} + \Delta\Psi$$



Hình 26.3. Sơ đồ Kenrick đo thế hấp phụ : 1) máy khuếch đại ; 2) potentiomet.

Hiệu thế này khác thế Volta $_dV_{d'}$ một đại lượng $\Delta\Psi$. Nếu làm triệt tiêu được $\Delta\Psi$, đại lượng φ đo được sẽ bằng thế Volta $_dV_{d'}$.

Phương pháp Kenrick xác định thế hấp phụ. Kenrick đã thể hiện nguyên tố ganvani trên bằng dụng cụ vẽ trên hình 26.3.

Dòng nước chứa chất điện li chảy rất nhanh xuống giữa ống phễu thứ hai. Các giọt nước này cuốn theo điện tích tĩnh điện tự do từ bề mặt dung dịch chuẩn. Dung dịch nghiên cứu có điện tích ngược dấu với dung dịch chuẩn chảy theo thành trong của ống hình trụ. Do dòng chảy rất nhanh nên các điện tích không có thời gian tích lũy trong không khí giữa hai dung dịch. Vì thế, $\Delta\Psi = 0$.

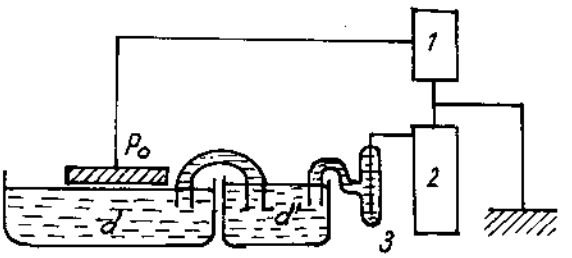
Phương pháp phóng xạ (Guyot và Frumkin) Ion hóa khoảng không gian trên mặt dung dịch bằng một nguồn chất phóng xạ poloni và plutoni (hình 26.4).

Thoạt tiên đặt bản kim loại có chất phóng xạ ở bên dưới lên trên mặt dung dịch. Dưới tác dụng của tia phóng xạ, không khí ở giữa bản kim loại và dung dịch bị ion hóa. Nếu đặt bản kim loại này trên dung dịch chuẩn thì hiệu thế đo được bằng :

$$\varphi_1 = {}_o\phi_d + {}_d\phi_{d'} + \text{const}$$

Nếu thêm vào dung dịch chuẩn này các chất nghiên cứu, ta đo được thế φ_2 :

$$\varphi_2 = {}_o\phi_{d'} + \text{const}$$



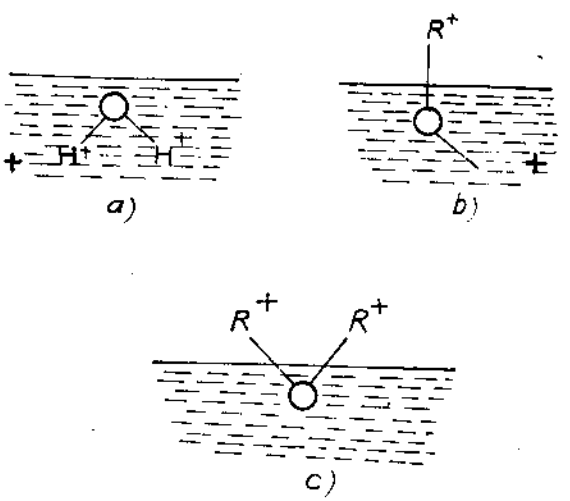
Hình 26.4. Sơ đồ dụng cụ đo bước nhảy thế hấp phụ bằng phương pháp phóng xạ :
1) máy khuếch đại ; 2) potentiomet ; 3) điện cực calomen.

${}_dV_{d'} = \varphi_1 - \varphi_2$ là bước nhảy thế hấp phụ.

Bằng phương pháp hoạt độ phóng xạ, Frumkin đã đo được thế trên ranh giới nước – không khí. Thế đó bằng + 0,4V. Từ kết quả này ta thấy : Phân tử nước hướng đầu âm về phía không khí. Theo Frumkin, thế trên bề mặt thoáng của dung dịch vô cơ phụ thuộc vào bản chất và nồng độ muối vô cơ hòa tan. Trừ NH_3, tất cả các chất điện li đều tạo lớp điện kép trên bề mặt thoáng. Mặt âm của lớp điện kép này nằm ở ngay sát pha khí, mặt dương ở phía trong dung dịch. Đối với các anion hóa trị một, thế lớp điện kép ion trên bề mặt thoáng này giảm dần theo dãy :

$$CNS^- > ClO_4^- > ClO_2^- > MnO_4^- > NO_3^- > Br^- > BrO_3^- > CN^- > Cl^- > OH^- > F^-$$

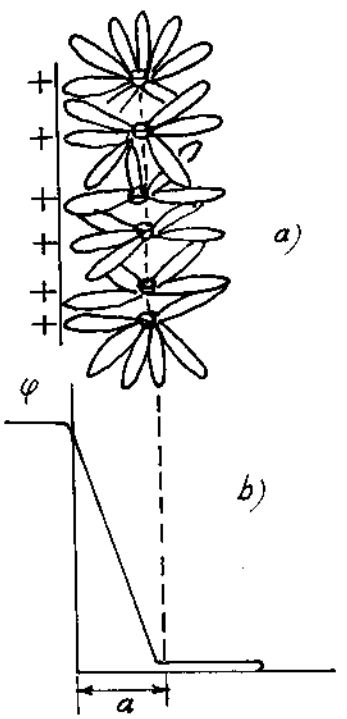
Sở dĩ như vậy là do các cation bị hấp phụ mạnh hơn các anion, do đó, các cation bị kéo vào trong dung dịch, còn anion vì bị sonvát hóa kém cation nên còn lại ở trên bề mặt. Anion nào càng ít bị sonvát hóa, bước nhảy thế của lớp kép ion này càng lớn. Theo Kenrick, Guyot và Frumkin, cấu tạo lớp điện kép của chất hữu cơ trên bề mặt thoáng do sự định hướng các phân tử lưỡng cực hấp phụ trong lớp bề mặt. Các lưỡng cực này tạo thành một góc nhọn với bề mặt. Ta biết rằng, trong dung dịch nước sạch, phân tử lưỡng cực nước hướng đầu oxi mang điện tích âm về phía pha khí, còn đầu hidro mang điện dương hướng về phía dung dịch. Nếu bây giờ ta cho vào nước một rượu hữu cơ như rượu mêtylic, ta thấy gốc hữu cơ mang điện tích dương hướng vào pha khí. Vì vậy, thế bề mặt của rượu R–OH sẽ dương (hình 26.5). Nếu thay hai H^+ của nước bằng hai gốc R ; hai gốc R này sẽ chổng cả lên pha khí (hình 26.5c) làm cho thế bề mặt rất dương.



Hình 26.5. Sự định hướng các phân tử trên bề mặt thoáng của nước.

§27. Cấu tạo lớp điện kép

Giả thuyết đầu tiên về cấu tạo lớp điện kép do Helmholtz đề ra năm 1853. Lớp điện kép được xem như tụ điện phẳng tạo thành từ hai bản điện tích ngược dấu nhau : một bản là bề mặt điện cực và bản kia là các ion trong dung dịch nằm cách bề mặt điện cực một khoảng bằng đường kính của phân tử nước (hình 27.1). Thế trong lớp điện kép thay đổi tuyến tính từ bản điện tích này sang bản điện tích kia



Hình 27.1. Sự phân bố điện tích (a) và sự biến thiên thế trong lớp điện kép theo Helmholtz.

Người ta dùng công thức của tụ điện phẳng để xác định điện tích của điện cực :

$$\varepsilon = \frac{D}{4\pi d}\varphi = C \cdot \varphi \qquad (27.1)$$

trong đó ε là điện tích điện cực tính cho một đơn vị bề mặt ; D – hằng số điện môi của môi trường giữa hai bản của tụ điện ; d – khoảng cách giữa hai bản đó ; C – điện dung lớp điện kép. Từ phương trình (27.1) và phương trình Lippmann (22.7) suy ra

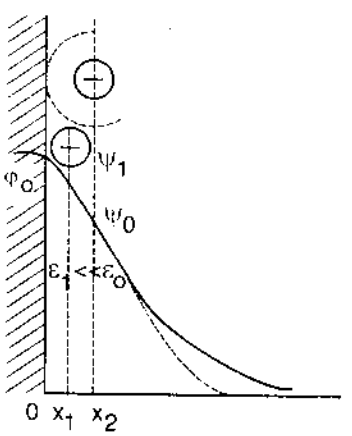
$$-\frac{d\sigma}{d\varphi} = \frac{D}{4\pi d}\varphi$$

hay :
$$\sigma = \text{const} - \frac{D}{8\pi d} \cdot \varphi^2 \qquad (27.2)$$

Từ phương trình (27.2) ta thấy, đường cong điện mao dẫn biểu diễn theo phương trình này là một hình parabol có đỉnh ngược lên trên. Kết luận này của Helmholtz đúng với thực nghiệm. Nhưng, thuyết Helmholtz còn vấp phải một số nhược điểm không phù hợp với thực nghiệm như điện dung. Năm 1910, Gouy và Chapman cho rằng, hầu như tất cả các ion đều bị phân bố khuếch tán trong dung dịch theo kiểu phân bố thống kê Boltzmann : Càng gần dung dịch, số ion trái dấu với điện tích của điện cực càng nhiều. Càng xa điện cực, số ion này càng giảm. Lớp điện kép tạo thành theo kiểu này được gọi là lớp kép khuếch tán. Đối với dung dịch chất điện li 1 – 1 (thí dụ KCl, NH_4Cl,...) điện tích bề mặt điện cực theo Gouy – Chapman bằng :

$$\varepsilon = 2\sqrt{\frac{DRT}{2\pi}C}\ .\ \text{sh}\left(\frac{F\varphi}{2RT}\right) \qquad (27.3)$$

trong đó R – hằng số khí ; C – nồng độ.



Hình 27.2. Cấu tạo lớp điện kép theo Stern : x_1 – mặt Helmholtz trong ; x_2 – mặt Helmholtz ngoài ; λ – chiều dài hiệu dụng của lớp khuếch tán.

Năm 1924, O. Stern, tính đến kích thước ion, lực tương tác của ion với kim loại, đã cho rằng lớp điện kép bao gồm hai phần : lớp đặc và lớp khuếch tán (còn gọi là mặt ngoài của lớp Helmholtz) (xem hình 27.2).

Chiều dày lớp đặc bằng bán kính ion hiđrat hóa ($x_2 \approx 3 - 4$ Å), còn hằng số điện môi của nó thấp hơn hằng số điện môi trong thể tích dung dịch. Đó là do các lưỡng cực dung môi định hướng trong lớp đặc dưới tác dụng của điện trường của điện cực và do tương tác đặc biệt của dung môi với điện cực. Khi nồng độ có sự hấp phụ đặc biệt, thế bị sụt tuyến tính trong lớp đặc. Các ion hấp phụ đặc biệt khi đi sâu vào lớp đặc sẽ bị đêhiđrát hóa từng phần. Mặt có các ion hấp phụ đặc biệt ($x = x_1$) được gọi là mặt Helmholtz trong. Điện tích của các ion hấp phụ đặc biệt ε_1 liên hệ với nồng độ bề mặt A_i của chúng theo biểu thức :

$$\varepsilon_1 = z_i F A_i \tag{27.4}$$

Nếu gọi điện tích của các ion không hấp phụ đặc biệt là ε_2, thì theo điều kiện trung hòa điện, ta có :

$$\varepsilon = -(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \tag{27.5}$$

ε và A_i có thể xác định theo dữ kiện thực nghiệm. Điện tích lớp khuếch tán : $\varepsilon_2 = -\varepsilon - \varepsilon_1$

Thuyết Stern tính được điện tích lớp khuếch tán theo thế của mặt Helmholtz ngoài và nồng độ ion :

$$\varepsilon_2 = -A \sqrt{\sum C_{io} \left[\exp\left(-\frac{z_i F \Psi_o}{RT} \right) - 1 \right]} \tag{27.6}$$

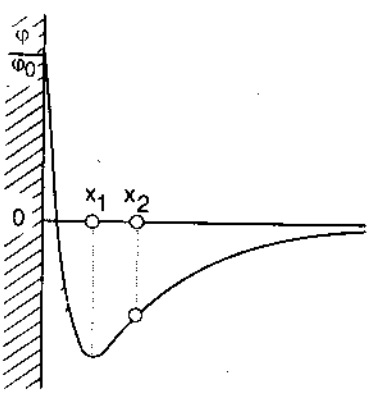
trong đó A – hằng số : $A = \sqrt{2 D_o D_2 RT}$, Ψ_o – thế Helmholtz mặt ngoài ; C_{io} – nồng độ ion mặt ngoài. Đối với dung dịch chất điện li 1–1, phương trình (27.6) có thể viết :

$$\varepsilon_2 = -2A\sqrt{C} \cdot \operatorname{sh}\left(\frac{F\Psi_o}{2RT} \right) \tag{27.7}$$

suy ra :

$$\Psi_o = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsh}\left(-\frac{\varepsilon_2}{2A\sqrt{C}} \right) = \frac{2RT}{F} \ln \left[\sqrt{1 + \frac{\varepsilon_2^2}{4A^2C}} - \frac{\varepsilon_a}{2A\sqrt{C}} \right]$$

Từ phương trình này ta thấy, thế Ψ_o giảm khi nồng độ tăng. Từ phương trình (27.7) và (27.5) suy ra rằng, dấu của thế mặt Helmholtz ngoài trùng với dấu của $(\varepsilon + \varepsilon_1)$. Nếu ε và ε_1 có dấu khác nhau, nhưng $|\varepsilon_1| > |\varepsilon|$ thì thế Ψ_o có dấu ngược với dấu điện tích bề mặt điện cực. Trong những điều kiện này, sự hấp phụ đặc biệt của các ion dẫn đến sự tái tích điện bề mặt (hình 27.3).



Hình 27.3. Sự phân bố thế trong lớp đặc khi tái tích điện bề mặt.

Hiện tượng tái tích điện quan sát được khi hấp phụ đa số các anion hoạt động bề mặt trên bề mặt điện cực tích điện dương. Nếu không có sự hấp phụ đặc biệt ($\varepsilon_1 = 0$) thì $\varepsilon = -\varepsilon_2$ ta có thể coi lớp điện kép như hai bản tụ điện mắc nối tiếp :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \tag{27.8}$$

trong đó C_1 – điện dung lớp đặc ; C_2 – điện dung lớp khuếch tán.

Mô hình đơn giản nhất mô tả cấu tạo lớp điện kép khi có mặt chất hữu cơ hoạt động bề mặt là mô hình hai tụ điện song song. Theo mô hình này, điện tích của bề mặt điện cực là tổng của điện tích bề mặt tự do và điện tích bề mặt bị chất hữu cơ che phủ, tính theo biểu thức (24.9) :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 - \theta) + \varepsilon'\theta$$

Độ lấp đầy θ liên hệ với nồng độ thể tích của chất hữu cơ C theo công thức đẳng nhiệt Frumkin :

$$B \cdot C = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2a\theta) \qquad (27.9)$$

trong đó a - thông số tương tác giữa các phân tử trong lớp hấp phụ ; B - hằng số cân bằng hấp phụ. Nếu giả dụ chất hữu cơ chỉ hấp phụ một lớp đơn phân tử thì hằng số cân bằng hấp phụ bằng :

$$B = B_0 \exp\left[-\frac{\int_0^{\varphi_0} \varepsilon_0 d\varphi_0 + C' \cdot \varphi_0(\varphi_N - \varphi_0/2)}{RTG_\infty}\right] \qquad (27.10)$$

trong đó B_0 - trị số B ở $\varphi_0 = 0$; φ_0 - thế của bề mặt không bị hấp phụ ; φ_N - thế của bề mặt bị hấp phụ chất hữu cơ ; G_∞ - sự hấp phụ giới hạn (nồng độ bề mặt) của chất hữu cơ. Nhờ phương trình (27.9) và (27.10), ta có thể tính được θ phụ thuộc vào thế điện cực ở các nồng độ chất hữu cơ khác nhau. Trên các điện cực nhóm Pt, sự hấp phụ chất hữu cơ kèm theo sự cắt đứt liên kết C - H và C - C nên giả thuyết cấu tạo lớp điện kép có chất hữu cơ ở trên không ứng dụng được.

BÀI TẬP

1. So sánh và giải thích sự hấp phụ C_6H_9OH 0,1 M trong dung dịch NaF 0,1 N trên đường cong điện mao dẫn và đường cong điện dung.
2. Từ đường cong điện mao dẫn hình 20.5, vẽ đường cong điện tích, đường cong điện dung của chúng.
3. Tính điện dung lớp điện kép ở ba miền : hấp phụ hiđro, hấp phụ oxi và miền lớp điện kép ở đồ thị 21.1.

Chương V

CÁC CƠ SỞ ĐỘNG HỌC ĐIỆN HÓA HỌC

§28. Các đặc điểm cơ bản của quá trình điện hóa

Khi cho dòng điện qua ranh giới điện cực - dung dịch, trên ranh giới này sẽ xảy ra các phản ứng điện cực và làm cho thế điện cực lệch khỏi giá trị thế cân bằng khi có dòng điện ngoài đi qua. Sự lệch thế khỏi thế cân bằng là sự phân cực. Nếu ta kí hiệu φ_{cb} là thế điện cực ở trạng thái cân bằng, φ - thế điện cực khi cho dòng điện đi qua thì độ phân cực điện cực là hiệu của hai thế này : $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_{cb}$

Giả dụ, trên điện cực xảy ra phản ứng điện hóa sau đây :

$$M^{z+}.mH_2O + ze \rightleftharpoons M + mH_2O$$

Phản ứng này có thể phân thành một dãy các giai đoạn nối tiếp nhau :

1. Giai đoạn chuyển ion từ trong lòng dung dịch tới lớp điện kép :

$$[M^{z+}.mH_2O]_{\text{dung dịch}} \rightarrow [M^{z+}.mH_2O]_{\text{lớp kép}}$$

Quá trình chuyển chất này xảy ra chủ yếu là do sự khuếch tán, điện di hoặc đối lưu. Ở mặt ngoài của lớp điện kép, các ion sẽ tham gia vào bản dung dịch (mặt Helmholtz ngoài) của lớp điện kép, nằm cách bề mặt điện cực một khoảng bằng bán kính ion.

2. Giai đoạn phản ứng điện hóa thuần túy. Các ion tham gia vào lớp Helmholtz bị mất lớp vỏ sonvát hóa, bị thay đổi điện tích :

$$M^{z+}.mH_2O + e \rightarrow M^{(z-1)+}.(m - x)H_2O$$

.....

.....

$$M^{+}.kH_2O + e \rightarrow M + kH_2O$$

3. Giai đoạn tạo thành sản phẩm cuối cùng của phản ứng. Nếu M là chất khí thì ở giai đoạn này có thể phân thành ba giai đoạn nhỏ : các nguyên tử khí hấp phụ M_{hp} trên điện cực liên kết với nhau để tạo thành các phân tử :

$$M_{hp} + M_{hp} \rightarrow (M_2)_{hp}$$

(hp kí hiệu ở dưới là chữ hấp phụ). Sau đó các phân tử khí tập hợp lại thành bọt khí :

$$n(M_2)_{hp} \rightarrow \text{bọt khí.}$$

Các bọt khí tách khỏi bề mặt điện cực.

Nếu sản phẩm là chất rắn, giai đoạn ba này là giai đoạn tạo mạng lưới tinh thể mà ta thường gọi là sự kết tinh : $M_{dd} \rightarrow M_{kt}$

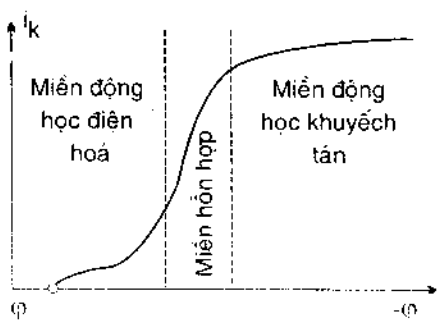
(trong đó chữ dd là dung dịch, kt là kết tinh)

Từ động hóa học, ta biết rằng, tốc độ quá trình nói chung do tốc độ của giai đoạn chậm nhất quyết định.

Nếu giai đoạn chậm nhất là giai đoạn khuếch tán, thì sự phân cực điện cực sẽ do giai đoạn này quyết định. Động học quá trình điện cực do tốc độ khuếch tán quyết định được gọi là động học khuếch tán. Có nhiều nguyên nhân gây nên hiện tượng khuếch tán. Nếu sự khuếch tán gây nên do sự chênh lệch về nồng độ chất phản ứng thì sự lệch thế (hay nói khác đi, sự phân cực điện cực) do sự chênh lệch về nồng độ gây nên được gọi là sự phân cực nồng độ. Sự chuyển chất tới bề mặt điện cực còn có thể do đối lưu (mà ta gọi là sự khuếch tán đối lưu) hoặc do điện trường (mà ta gọi là sự điện di).

Nếu giai đoạn hai, giai đoạn phản ứng điện hóa, xảy ra chậm thì động học quá trình điện hóa chậm này được gọi là động học điện hóa. Sự lệch thế khỏi vị trí cân bằng do các phản ứng điện cực gây ra gọi là sự phân cực điện hóa. Có hai dạng phân cực điện hóa : phân cực anốt và phân cực catốt. Sự phân cực anốt đặc trưng cho khả năng bất thuận nghịch của quá trình anốt, còn sự phân cực catốt đặc trưng cho khả năng bất thuận nghịch của quá trình catốt. Nếu φ_{cb} là thế điện cực cân bằng khi không có dòng điện thì sự phân cực anốt là hiệu giữa thế điện cực khi có dòng anốt chạy qua và thế điện cực cân bằng : $\Delta\varphi_a = \varphi - \varphi_{cb}$

Sự phân cực anốt làm thế lệch về phía dương hơn. Do phân cực anốt, kim loại điện cực sẽ bị mất electron : $M \rightarrow M^{n+} + ne$



Hình 28.1. Đường phân cực catốt.

Ngược lại, sự phân cực catốt bằng :

$$\Delta\varphi_c = \varphi_{cb} - \varphi$$

trong đó φ – thế điện cực khi có dòng catốt chạy qua, thế bị lệch về phía âm hơn. Do phân cực catốt, trên catốt có phản ứng nhận điện tử :

$$M^{z+} + ze = M$$

Đường cong biểu diễn mối liên hệ giữa dòng anốt (hoặc dòng catốt) và thế được gọi là đường cong phân cực anốt (hoặc catốt). Trên hình 28.1 biểu diễn đường cong phân cực catốt. Trên đường này ta thấy có ba miền : miền động học điện hóa, miền động học khuếch tán và miền hỗn hợp.

§29. Đặc điểm phân cực của quá trình chuyển chất

Nếu ta cho rằng, quá trình chuyển chất chỉ do sự khuếch tán quyết định thì sự chênh lệch nồng độ ở trong lòng dung dịch C_o và ở bề mặt điện cực C_s bằng $C_o - C_s = \Delta C$. Biến thiên nồng độ ΔC theo khoảng cách Δx được gọi là gradiêng nồng độ : $\frac{\Delta C}{\Delta x}$ – là gradiêng nồng độ.

Khoảng cách có nồng độ biến thiên ΔC được gọi là chiều dầy của miền khuếch tán. Gradiêng nồng độ ở miền khuếch tán này bằng $\frac{\Delta C}{\delta} = \frac{C_o - C_A}{\delta}$. Nồng độ C_o là nồng độ ban đầu của dung dịch, ta đã biết. Để tìm nồng độ C_s thường dùng phương trình Fick : Tốc độ khuếch tán một lượng chất dm trong thời gian dt theo trục x tỉ lệ thuận với gradiêng nồng độ và diện tích tiết diện thẳng S :

$$\frac{dm}{dt} = -D.S.\frac{dC}{dz} \qquad (29.1)$$

trong đó D - hệ số khuếch tán. Vì C và x biến thiên ngược chiều nhau khi khuếch tán theo trục x nên $\frac{dC}{dx} < 0$. Tốc độ khuếch tán là đại lượng dương, vì vậy, vế phải phương trình (29.1) có dấu âm. Nếu ta phân cực điện cực bằng một dòng điện không đổi (I = const) và dung dịch được khuấy liên tục bằng một tốc độ không đổi thì sau một thời gian nào đó nồng độ chất ở bất kì điểm nào trong miền khuếch tán cũng không đổi theo thời gian : $\frac{dC}{dt} = 0$. Ta có sự khuếch tán ổn định. Để khuếch tán ổn định cần phải tránh khuếch tán đối lưu bằng cách tiến hành thí nghiệm trong ống mao dẫn và cần tránh hiện tượng điện di bằng cách cho vào dung dịch một chất điện li lạ (thường gọi là chất nền) có nồng độ lớn hơn nồng độ dung dịch nghiên cứu hàng chục lần, chất nền không xảy ra phản ứng điện cực ở trong khoảng thế nghiên cứu. Giữa tốc độ chuyển chất và gradiêng nồng độ có mối liên hệ :

$$\frac{dC}{dt} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad (29.1a)$$

Đó là định luật Fick II. Trong trường hợp khuếch tán ổn định $\frac{dC}{dt} = 0$, phương trình (29.1a) thành :

$$\frac{dC}{dt} = \text{const} = \frac{C_o - C_s}{\delta}$$

δ - chiều dầy lớp khuếch tán. Lượng ion khuếch tán trong một đơn vị thời gian tới $1cm^2$ bề mặt, theo phương trình (29.1) bằng :

$$\frac{dm}{S.dt} = -D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = D\cdot\frac{C_o - C_s}{\delta}$$

Lượng ion này được gọi là dòng khuếch tán. Nhưng theo định luật Faradây, dòng điện trong dung dịch tỉ lệ với tốc độ chuyển ion qua dung dịch :

$$I = zFv = zF\frac{dm}{dt}$$

trong đó v - tốc độ chuyển ion. Mật độ dòng điện :

$$i = \frac{I}{S} = zF\frac{dm}{S.dt} = zFD\frac{C_o - C_s}{\delta}$$

Khi nồng độ ở bề mặt điện cực $C_s = 0$ ta được dòng giới hạn i_d :

$$i_d = zFD\frac{C_o}{\delta} \qquad (29.2)$$

Chia i cho i_d ta được :

$$\frac{i}{i_d} = \frac{zFD\frac{C_o - C_s}{\delta}}{zFD\frac{C_o}{\delta}} = \frac{C_o - C_s}{C_o} = 1 - \frac{C_s}{C_o}$$

suy ra :

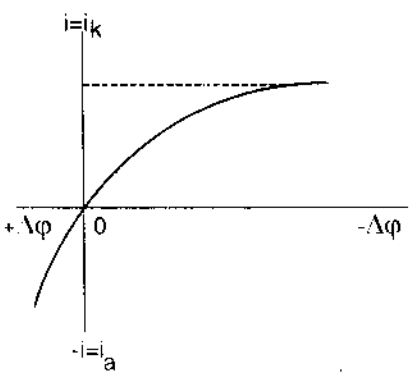
$$C_s = C_o \left(1 - \frac{i}{i_d}\right) \tag{29.3}$$

Biến thiên nồng độ làm thay đổi thế điện cực theo phương trình Nernst :

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_s}{C_o} \tag{29.4}$$

Thay giá trị $\frac{C_s}{C_o}$ từ công thức (29.3) vào (29.4) ta được :

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d}\right) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_d - i}{i_d} \tag{29.5}$$



Hình 29.1. Đường cong phân cực.

Phương trình (29.5) là phương trình phân cực nồng độ. Phương trình này có thể viết :

$$i = i_d \left(1 - \exp \frac{z F \Delta\varphi}{RT}\right) \tag{29.6}$$

Đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của i vào $\Delta\varphi$ theo phương trình (29.6) trình bày trên hình (29.1).

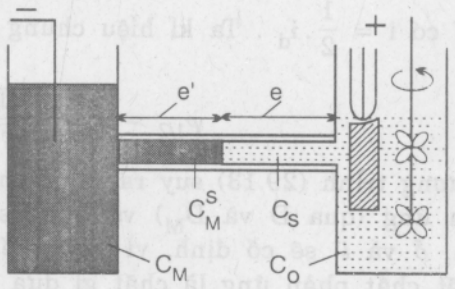
Từ phương trình (29.6) suy ra rằng : khi phân cực nồng độ nhỏ hơn chuyển động nhiệt, nghĩa là $\Delta\varphi \ll \frac{RT}{zF}$, ta có thể khai triển phương trình (29.6) thành dãy số :

$$i = i_d \left[1 - \exp\left(\frac{z F \Delta\varphi}{RT}\right)\right] = \left[-\left(1 + \frac{z F \Delta\varphi}{RT}\right) + 1\right] i_d = -i_d \cdot \frac{z F \Delta\varphi}{RT} \tag{29.7}$$

Phương trình (29.7) tương tự định luật Ohm : i = U/R. Vì vậy số hạng $\frac{RT}{Z F i_d}$ đóng vai trò điện trở phân cực. Khi $\Delta\varphi$ còn nhỏ, i biến thiên tuyến tính theo $\Delta\varphi$. Khi $\Delta\varphi > 0$ xảy ra hiện tượng hòa tan kim loại và dòng anốt sẽ tăng đến vô cực. Thực ra, dòng anốt không thể tăng như vậy do hai nguyên nhân : 1) khi nồng độ bề mặt C_s rất lớn, trên bề mặt tạo thành một lớp muối khó tan, ngăn cách anốt với môi trường ; 2) ở i_a lớn, điện cực sẽ bị thụ động hóa, lúc này, quá trình điện cực là giai đoạn chậm nhất xác định tốc độ phản ứng. Phương trình (29.5) mô tả quá trình khuếch tán ion kim loại tới bề mặt điện cực rắn. Trong trường hợp khuếch tán tới bề mặt điện cực lỏng (thủy ngân), quá trình khử ion kim loại có thể chia thành ba giai đoạn nối tiếp nhau : 1) khuếch tán các ion từ trong dung dịch tới bề mặt catốt thủy ngân ; 2) Phóng điện các ion này trên bề mặt điện cực thủy ngân ; $M^{z+} + ze \rightarrow M$; 3) Khuếch tán các

nguyên tử kim loại vừa tạo thành vào sâu trong điện cực thủy ngân. Bình đo sự phân cực này biểu diễn trên hình 29.2.

Giai đoạn thứ nhất đã nghiên cứu ở phần trên. Thế của điện cực hỗn hống được xác định bằng nồng độ nguyên tử kim loại trong hỗn hống và ở gần bề mặt phân chia hỗn hống – dung dịch và nồng độ ion kim loại ở bề mặt điện cực :



Hình 29.2. Dụng cụ đo dòng phân cực đối với điện cực thủy ngân.

$$\varphi = \varphi_o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_s}{C_M^s} \qquad (29.8)$$

trong đó C_s – nồng độ ion kim loại trong dung dịch ; C_M^s – nồng độ kim loại trong hỗn hống. Sự khuếch tán ion từ dung dịch tới bề mặt đã được nghiên cứu ở trên. Ta nghiên cứu tiếp sự khuếch tán nguyên tử kim loại vừa tạo thành ở bề mặt ranh giới phân chia điện cực – dung dịch vào sâu trong điện cực thủy ngân. Dòng khuếch tán đó bằng :

$$i = zF \frac{dm}{dt} = zF \frac{D_M}{l'} (C_s^M - C_o^M) \qquad (29.9)$$

trong đó D_M – hệ số khuếch tán các nguyên tử kim loại trong hỗn hống ; l' – chiều dầy lớp khuếch tán trong thủy ngân. Nếu điện phân trong một thời gian rất ngắn và thể tích thủy ngân rất lớn, nồng độ $C_o^M \approx 0$, phương trình (29.9) có dạng :

$$i = \frac{z F D_M}{l'} \cdot C_s^M$$

suy ra :

$$C_s^M = \frac{i - l'}{z F D_M} \qquad (29.10)$$

Nếu ta đặt giá trị C_o từ các biểu thức (29.2) và (29.3) ta được :

$$C_s = \frac{i_d \delta}{zFD} \cdot \frac{(i_d - i)}{i_d} = \frac{\delta}{zFD} (i_d - i) \qquad (29.11)$$

Đặt các giá trị C_s và C_s^M lấy từ các biểu thức (29.10) và (29.11) vào phương trình (29.8), ta được :

$$\varphi = \varphi_o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_s}{C_s^M} = \varphi_o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\delta D_M}{l' . D} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_d - i}{i} \qquad (29.12)$$

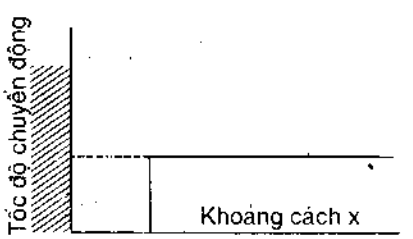
Phương trình (29.12) là phương trình phân cực nồng độ đối với điện cực hỗn hống. Tổng hai số đầu của vế phải phương trình là một đại lượng không đổi, tương ứng với trị số thế có $i = \frac{1}{2} . i_d$. Ta kí hiệu chung cả hai số hạng đó bằng $\varphi_{1/2}$:

$$\varphi_{1/2} = \varphi_o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\delta D_M}{l' . D} \qquad (29.13)$$

Từ phương trình (29.13) suy ra rằng, thế nửa sóng $\varphi_{1/2}$ chỉ phụ thuộc vào bản chất chất phản ứng (qua D và D_M) và hằng số bình (qua δ và l'). Đối với một bình đo nhất định, δ và l' sẽ cố định, vì vậy, thế nửa sóng đặc trưng cho từng chất nên ta có thể biết chất phản ứng là chất gì dựa vào thế nửa sóng của nó.

§30. Sự khuếch tán đối lưu

Ở mục §27, chúng ta đã biết thế nào là khuếch tán đối lưu. Khi nghiên cứu ảnh hưởng của sự khuấy dung dịch đến các quá trình điện cực, Nernst cho rằng lớp chất lỏng ở sát điện cực là không linh động. Dung dịch chỉ chuyển động ở ngoài ranh giới lớp này. Tốc độ chuyển động nhảy đột ngột từ 0 trong lớp gần điện cực đến u_o (hình 30.1).

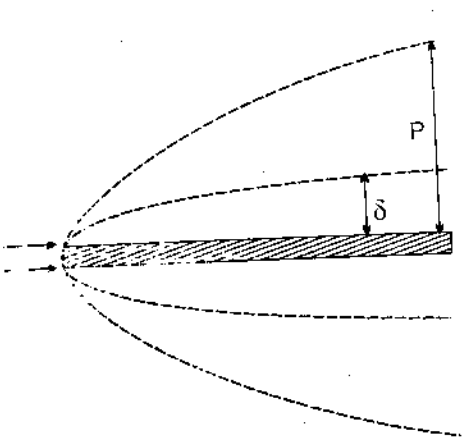


Hình 30.1. Sơ đồ chuyển động của dung dịch theo Nernst.

Vì vậy, sự khuếch tán xảy ra trong lớp không linh động có chiều dầy δ là sự khuếch tán ổn định nên $\frac{dC}{dx} = \frac{C_o - C_s}{\delta} = \text{const}$. Ta nhận được định luật Fick I như trên đã chứng minh (mục §29) :

$$i = \frac{zFD}{\delta} (C_o - C_s)$$

Theo Prandtl, tốc độ chuyển động của chất lỏng thay đổi đều đặn từ 0 ở bề mặt điện cực đến u_o ở giới hạn của lớp này. Lớp này được gọi là lớp Prandtl. Do đó, sự khuếch tán xảy ra ở lớp chất lỏng chuyển động (hình 30.2).



Hình 30.2. Biến thiên chiều dầy lớp Prandtl (P) và lớp khuếch tán (δ) theo khoảng cách.

Levitch đã so sánh lớp khuếch tán δ và lớp Prandtl P cho thấy :

$$\frac{\delta}{P} = \left(\frac{D}{\gamma}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad (30.1)$$

trong đó D – hệ số khuếch tán ; γ – độ nhớt của dung dịch. Trong các dung dịch nước $D \approx 10^{-5} cm^2/s$; $\gamma = 10^{-2} cm^2/s$; suy ra $\delta = 0,1$ P, nói khác đi, chiều dầy lớp khuếch tán nhỏ hơn chiều dầy lớp Prandtl khoảng 10 lần. Chiều dầy lớp Prandt tính theo công thức :

$$P = \sqrt{\frac{\gamma . x}{u_o}} \qquad (30.2)$$

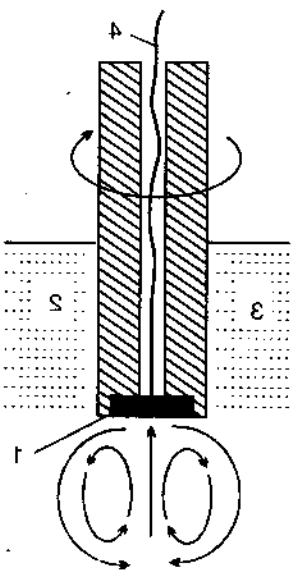
trong đó x – khoảng cách ; u_o – tốc độ chuyển động của chất lỏng. Thay công thức (30.2) vào (30.1) ta được :

$$\delta = P \cdot \left(\frac{D}{\gamma}\right)^{\frac{1}{3}} = \gamma^{1/2} \cdot x^{1/2} \cdot u_o^{-1/2} \cdot D^{1/3} \cdot \gamma^{-1/3} = x^{1/2} \cdot u_o^{-1/2} \cdot D^{1/3} \cdot \gamma^{1/6} \qquad (30.3)$$

Đặt δ từ công thức 30.3 vào phương trình Fick I, ta được :

$$i = zFD\frac{C_o - C_s}{\delta} = zFD^{-2/3} \cdot \gamma^{-1/6} \cdot x^{-1/2} \cdot u_o^{1/2} (C_o - C_s) \qquad (30.4)$$

Phương trình (30.4) khó kiểm tra kết quả vì mật độ dòng khác nhau ở các khu khác nhau i = f(x). Để kiểm tra phương trình này người ta dùng điện cực đĩa quay. Điện cực đĩa quay (hình 30.3) là một đĩa kim loại tròn, tâm đĩa gắn vào một trục quay. Do đĩa bị quay, nên dung dịch ở tâm đĩa sẽ bị chuyển ra thành đĩa. Dung dịch ở giữa bình phản ứng sẽ xô vào tâm đĩa. Vì vậy, khoảng cách x trong trường hợp này bằng bán kính r của đĩa : x = r. Còn tốc độ chuyển động của dung dịch bằng : $u_o = \omega.r$ trong đó ω – tốc độ quay của đĩa. Đặt các trị số x và u_o vào phương trình (30.4) ta được :



Hình 30.3. Sơ đồ điện cực đĩa quay : 1) kim loại điện cực ; 2) vỏ cách điện ; 3) dung dịch ; 4) dây dẫn.

$$i \sim zFD^{2/3} \cdot \gamma^{-1/6} \cdot r^{-1/2} \cdot \omega^{1/2} \cdot r^{1/2} \cdot (C_o - C_s) \qquad (30.5)$$

Levitch đã tính được hệ số số học của điện cực đĩa quay bằng 0,62 :

$$i = 0{,}62zFD^{2/3} \cdot \omega^{1/2} \cdot \gamma^{-1/6} \cdot (C_o - C_s) \qquad (30.6)$$

trong đó i tính theo A/m^2 ; D và γ tính theo cm^2/gy ; $\omega = 2\pi n$ (trong đó n là số vòng quay tính theo giây) ; nồng độ C tính theo mol/lít. Phương trình (30.6) là phương trình điện cực đĩa quay và rất phù hợp với thực nghiệm trong dung dịch có dư chất nền. Nhờ điện cực đĩa quay ta có thể tính được hệ số khuếch tán của từng ion riêng biệt, xác định được số electron z tham gia vào quá trình điện cực. Phương pháp điện cực đĩa quay cũng được dùng để giải thích nhiều vấn đề khác liên quan đến cơ chế các quá trình điện cực như giải thích bản chất giai đoạn chậm của quá trình điện hóa. Nếu giai đoạn chuyển chất là giai đoạn chậm thì dòng tỉ lệ thuận với $\sqrt{\omega}$, nghĩa là dòng phụ thuộc tốc độ quay của điện cực. Trong những hệ như vậy, ta có thể xác định được bậc phản ứng p. Dòng động học i_{dh} bằng :

$$i_{dh} = k \cdot C_o^p \qquad (30.7)$$

Còn dòng đo được bằng :

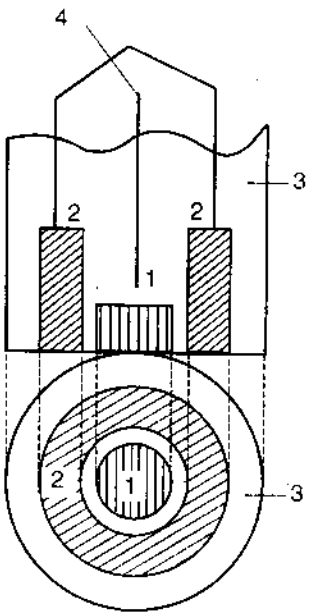
$$i = k \cdot C_s^p \qquad (30.8)$$

Chia (30.8) cho (30.7) rồi thay vào giá trị C_s/C_o ở biểu thức (29.3) ta được :

$$\frac{i}{i_{dh}} = \left(1 - \frac{i}{i_d}\right)^p = \left(1 - \frac{i}{a\sqrt{\omega}}\right)^p \qquad (30.9)$$

trong đó $a = 0{,}62.zFD^{2/3}\gamma^{-1/6}.C_o$. Lấy logarit phương trình (30.9) ta được :

$$\log i = \log i_{dh} + p\log\left(1 - \frac{i}{a\sqrt{\omega}}\right) \qquad (30.10)$$



Hình 30.4. Điện cực đĩa quay có vòng ; 1. Đĩa ; 2. Vòng ; 3. Vỏ têflon ; 4. Dây dẫn.

Theo phương trình (30.10), đường biểu diễn $\log i - \log\left(1 - \frac{i}{a\sqrt{\omega}}\right)$ là một đường thẳng, độ dốc của nó là bậc phản ứng p. Nếu p = 0 (bậc phản ứng bằng không) ; $\log i = \log i_{dh}$. Năm 1958, A.N Frumkin và L.N. Nekrasov đã đưa ra một loại điện cực mới : điện cực đĩa quay có vòng (hình 30.4)

Đĩa và vòng được ngăn cách bằng một chất cách điện. Khi trục quay, cả đĩa và vòng cùng quay. Giả dụ trên đĩa xảy ra phản ứng điện khử theo sơ đồ :

$$A + z_1e \xrightarrow{k_1} B^* \qquad (I)$$

$$B + z_2e \xrightarrow{k_2} C \qquad (II)$$

trong đó B^* là sản phẩm trung gian. Nếu truyền cho vòng các điện tích ngược với đĩa, ở vòng sẽ xảy ra phản ứng :

$$B^* - z_3e \longrightarrow D \qquad (III)$$

hoặc $$B^* - z_1e \longrightarrow A \qquad (IV)$$

Do đó, ta có thể đo đường cong phân cực đối với chất B^*. Nếu sản phẩm phản ứng bền thì tỉ số dòng ở vòng I_v trên dòng ở đĩa I_d cho ta hệ số N là hệ số được xác định theo bán kính đĩa và bán kính của vòng. Nếu sản phẩm phản ứng không bền thì $\frac{I_v}{i_d} < N$, vì một phần sản phẩm trởáthành không hoạt động điện hóa do phản ứng hóa học. Nhờ điện cực đĩa quay có vòng ta có thể tính được hằng số không bền của sản phẩm trung gian và giải thích bản chất của sản phẩm trung gian nếu ta nghiên cứu bằng thực nghiệm mối tương quan I_v/I_d và ω. Những thông tin này rất quan trọng khi nghiên cứu động học và cơ chế các phản ứng điện hóa phức tạp nhiều giai đoạn.

§31. Sự khuếch tán không ổn định. Phương pháp cực phổ

1. Sự khuếch tán không ổn định là sự phân bố nồng độ trong miền khuếch tán thay đổi theo thời gian, nghĩa là $\frac{dC}{dt} \neq 0$. Trong trường hợp này, nồng độ biến đổi theo khoảng cách điện cực và thời gian đặt thế.

Trong trường hợp không có dòng đối lưu và dòng điện li, sự chuyển động của các ion tới bề mặt điện cực chỉ xảy ra dưới tác dụng của gradiêng nồng độ. Để tìm nồng độ C(x, t), cần chuyển phương trình Fick II (29.1a) sang hệ tọa độ cầu :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left[\frac{2}{r}\cdot\frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2}\right]$$

trong đó r – khoảng cách tới bề mặt điện cực ; D – hệ số khuếch tán, biểu diễn lượng chất khuếch tán qua $1cm^2$ trong 1 giây ở gradiêng nồng độ bằng đơn vị. Hệ số khuếch tán phụ thuộc vào bản chất ion, dung môi và nhiệt độ. Đối với nhiều ion kim loại trong dung dịch nước $D = 10^{-5}cm^2/s$. Giải phương trình trên ta được :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=r_o} = \frac{C_o}{\sqrt{\pi Dt}} + \frac{C_o}{r_o}$$

Dòng khuếch tán giới hạn bằng :

$$i_d = zFD\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=r_o} = zFD\left(\frac{1}{r_o} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}}\right) C_o$$

hay :
$$i_d = zFD\frac{C_o}{r_o} + zFD\frac{C_o}{\sqrt{\pi Dt}} \qquad (31.1)$$

Số hạng thứ nhất vế phải phương trình (31.1) là dòng giới hạn trong quá trình khuếch tán ổn định, số hạng thứ hai phụ thuộc vào thời gian t. Khi $t \to \infty$, số hạng $zFDC_o/\sqrt{\pi Dt} \to 0$ và dòng giới hạn i_d trở thành dòng giới hạn trong quá trình khuếch tán ổn định.

Nếu cho giọt thủy ngân chảy từ ống mao dẫn ra, bán kính của giọt thủy ngân sẽ thay đổi thường xuyên. Nếu giả dụ tốc độ chảy của thủy ngân từ ống mao dẫn ra là không đổi, trọng lượng M của giọt thủy ngân bằng :

$$M = m.t = \frac{4}{3}\pi r_o^3.\rho \qquad (31.2)$$

trong đó m – tốc độ chảy của thủy ngân (gam/gy) ; t – thời gian (giây) ; ρ – tỉ trọng của thủy ngân. Từ phương trình (31.2) suy ra :

$$r_o = \left(\frac{3}{4}\cdot\frac{mt}{\pi\rho}\right)^{1/3} \qquad (31.3)$$

Diện tích bề mặt giọt thủy ngân bằng :

$$S = 4\pi r_o^2 = 4\pi\left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{2/3}.m^{2/3}.t^{2/3} = 0{,}81\,m^{2/3}.t^{2/3} \qquad (31.4)$$

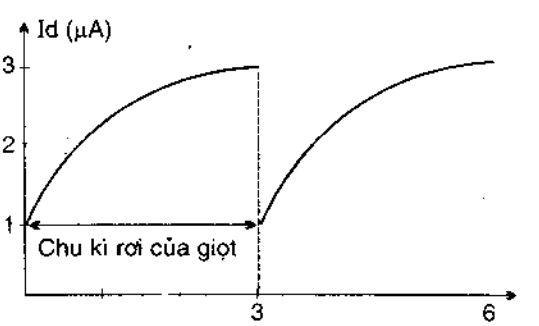
Cường độ dòng khuếch tán trên điện cực giọt Hg :

$$I_d = S.i = 0{,}81.m^{2/3}.t^{2/3}.zFD^{1/2}.C_o.\frac{1}{\sqrt{Dt\pi}} = \frac{0{,}81}{\sqrt{\pi}}.zFC_o.D^{1/2}.m^{2/3}.t^{1/6} \qquad (31.5)$$

Ilkovic tính ra công thức (31.5) năm 1934. Đối với điện cực đang lớn lên Ilkovic thấy cần phải thêm hệ số bổ chính $\sqrt{\frac{7}{3}}$. Từ đó nhận được phương trình dòng khuếch tán giới hạn :

$$I_d = 0{,}732zFC_o.D^{1/2}.m^{2/3}.t^{1/6} \qquad (31.6)$$

Phương trình (31.6) được gọi là phương trình Ilkovic. Sự phụ thuộc của I_d vào t theo phương trình Ilkovic có dạng như hình 31.1.



Hình 31.1. Đường cong I–t tính theo phương trình Ilkovic.

Dòng điện có dạng như hình 31.1 gọi là dòng đột biến. Trong thực tế, thường không đo dòng đột biến mà đo trị số trung bình của dòng này bằng dao động kí điện tử. Biểu thức đối với dòng trung bình theo chu kì rơi τ của giọt bằng :

$$\bar{I}_d = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} I_d\,dt = \frac{6}{7} \cdot 0{,}732\,zF \cdot C_o \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \qquad (31.7)$$

Do đó phương trình Ilkovic đối với dòng trung bình bằng :

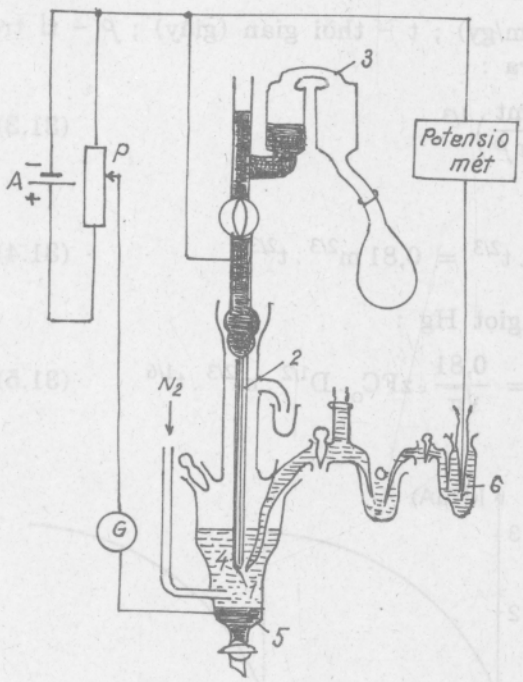
$$I_d = 0{,}627\,zFC_oD^{1/2}.m^{2/3}.\tau^{1/6} \qquad (31.7a)$$

với τ là chu kì rơi của giọt thủy ngân.

2. Cực phổ

Một trong những ứng dụng thực tế của phương trình (31.7a) là phương pháp cực phổ do Heyrovsky đề ra năm 1924. Theo phương trình này, dòng khuếch tán giới hạn tỉ lệ thuận với nồng độ chất phản ứng : $i_d = \text{const}.C_o$ nghĩa là nhờ đo dòng khuếch tán giới hạn ta biết được nồng độ dung dịch. Như vậy, muốn xác định nồng độ chất phản ứng theo phương pháp cực phổ ta phải vẽ đường cong phân cực bằng máy cực phổ. Khả năng xác định C_o trong dung dịch chất điện li rất lớn : chỉ cần một thể tích nhỏ dung dịch và trong một thời gian ngắn ta có thể biết nồng độ dung dịch chính xác đến 10^{-6}M. Khi cho dòng điện chạy qua bình điện phân, hai điện cực sẽ bị phân cực, đồng thời giữa hai điện cực có sự sụt thế thuần iR (trong đó i - mật độ dòng phân cực ; R - điện trở thuần). Hiệu thế tổng cộng bằng :

$$E = \varphi_a - \varphi_c + iR \qquad (31.8)$$



Hình 31.2. Sơ đồ dụng cụ đo cực phổ : 1. giọt thủy ngân ; 2. ống mao dẫn ; 3. hệ thống điều chỉnh chiều cao cột thủy ngân ; 4. dung dịch điện li ; 5. điện cực so sánh ; 6. điện cực phụ. A - accu ; P - cái chia thế ; G - điện kế.

Trong cực phổ, điện cực nghiên cứu rất nhỏ so với điện cực thứ hai, diện tích của điện cực phụ (thứ hai) lớn gấp hàng trăm lần diện tích điện cực nghiên cứu, ngoài ra, dòng điện qua dung dịch rất nhỏ chỉ vào khoảng 10^{-7} - 10^{-4}A. Bởi vậy, mật độ dòng trên điện cực phụ rất nhỏ nên thế của nó thực tế không đổi. Thường đo cực phổ trong các dung dịch có độ dẫn điện khá cao. Muốn vậy, thường thêm vào dung dịch một lượng dư chất nền có các ion bị phóng điện ở thế âm hơn thế khử của các ion chất nghiên cứu. Nhờ độ dẫn điện cao của dung dịch nên độ sụt thế thuần iR rất nhỏ. Vì vậy, phương trình (31.8) có thể viết thành :

$$\Delta E = -\Delta\varphi_a$$

nghĩa là, dựa vào các chỉ số trên von kế ta có thể biết thế điện cực. Trên hình 31.2 trình bày sơ đồ đo cực phổ.

Phương trình sóng cực phổ. Khi ion kim loại bị khử thành kim loại trên catốt giọt thủy ngân thì bất kì một trị số thế nào trên đường i – φ cực phổ đồ cũng đều tuân theo phương trình Nernst :

$$\varphi = \varphi_o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_s}{C_s^M} \qquad (A)$$

Khi xác định phương trình Ilkovic ta giả dụ rằng, thế điện cực tương đối lớn và nồng độ bề mặt bằng không (ở $t > 0$, $C_s = 0$). Trong trường hợp chung $C_s \neq 0$, lúc đó, phương trình Ilkovic phải viết là :

$$\bar{I} = a_1 (C_o - C_s) = \bar{I}_d - a_1 C_s \qquad (31.9)$$

trong đó $a_1 = 0{,}627 zFD^{1/2}.m^{2/3}.\tau^{1/6}$

Từ phương trình (31.9) suy ra :

$$C_s = \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{a_1} \qquad (31.9a)$$

Sự khuếch tán nguyên tử kim loại vừa tạo thành trên bề mặt vào trong giọt thủy ngân cũng tương tự sự khuếch tán ion tới giọt thủy ngân, nhưng $C_s^M > C_o^M$ nên :

$$\bar{I} = a_2 (C_s^M - C_o^M) \qquad (31.10)$$

nhưng nồng độ kim loại ở bên trong giọt thủy ngân bằng không $C_o^M = 0$ nên phương trình (31.10) có thể viết :

$$\bar{I} = a_2 C_s^M \qquad (31.10a)$$

trong đó $a_2 = 0{,}627 zFD_M^{1/2} . m^{2/3} . T^{1/6}$. Từ công thức (31.10) suy ra :

$$C_s^M = \frac{\bar{I}}{a_2} \qquad (31.10b)$$

Thay các trị số C_s^M và C_s từ các biểu thức (31.9a) và (31.10b) vào biểu thức thế điện cực (A) ta được :

$$\varphi = \varphi_o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} \cdot \frac{(\bar{I}_d - \bar{I})}{\bar{I}} = \varphi_o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{D_M}{D} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}} = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}} \qquad (31.11)$$

trong đó $\varphi_{1/2} = \varphi_o + \frac{RT}{2zF} \ln \frac{D_M}{D}$

Bởi vậy, dạng của đường cong biểu diễn dòng trung bình theo thế trong phương pháp cực phổ hoàn toàn tương tự đường I – φ trong trường hợp khuếch tán ổn định. Phương trình (31.11) là phương trình sóng cực phổ. Phương trình này có thể viết :

$$\bar{I} = \frac{\bar{I}_d}{1 + P} \qquad (31.11a)$$

trong đó $P = \exp\left[\frac{zF}{RT}(\varphi - \varphi_o)\right]$. Phương trình (31.11) và (31.11a) còn gọi là phương trình Heyrovsky – Ilkovic. Vì độ nhớt của thủy ngân và của nước gần bằng nhau nên $D \approx D_M$ và $\varphi_{1/2}$ gần bằng thế điện cực tiêu chuẩn. Vì vậy, thế nửa sóng đặc trưng

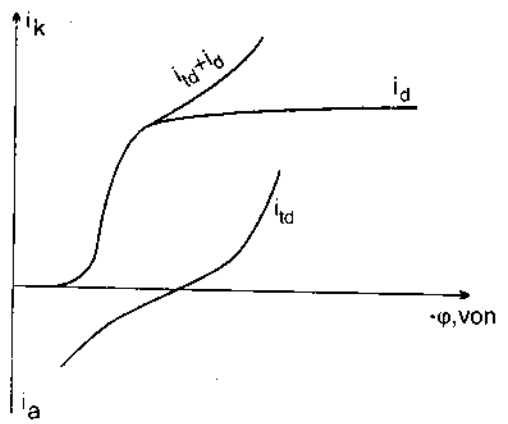
cho từng chất phản ứng. Có thể dựa vào thế nửa sóng để xác định tính chất phản ứng trong dung dịch. Trong trường hợp dung dịch nghiên cứu có nhiều chất phản ứng, nhìn vào cực phổ đồ ta có thể biết dung dịch có những chất gì. Đối với những kim loại (hoặc chất phản ứng) có nhiều hóa trị, chẳng hạn :

$$M^{z+} + ne \rightleftharpoons M^{(z-n)+} + (z - n)e \rightleftharpoons M$$

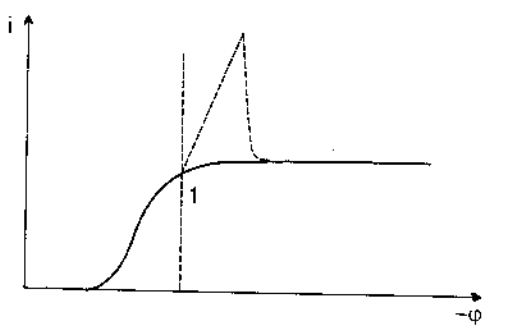
Trên cực phổ đồ, mỗi giai đoạn khử nhỏ có một sóng nhất định. Có bao nhiêu bậc ôxi hóa thì có bấy nhiêu sóng cực phổ.

3. Dòng tích điện

Nếu trong dung dịch không có chất khử (ion kim loại hoặc O_2...), nhờ điện kế nhạy, ta có thể quan sát thấy cường độ dòng trung bình tăng gần tuyến tính theo thế chứ không phải bằng không. Khi tích điện cho giọt thủy ngân, một phần điện lượng dùng để tạo thành lớp điện kép trên ranh giới thủy ngân - dung dịch. Sau khi ngắt giọt thủy ngân, quá trình tích điện cho lớp điện kép lại bắt đầu. Do đó, trên điện cực xuất hiện một dòng điện không có liên quan gì đến phản ứng điện cực. Dòng này không tuân theo định luật Faradây. Do đó, dòng này được gọi là dòng phi - Faradây (hay dòng điện dung, dòng tích điện). Trên các điện cực ổn định, dòng tích điện i_{td} thực tế bằng không. Trong trường hợp này, khi đóng mạch điện, chỉ có một lượng điện không đáng kể để tạo thành lớp điện kép. Lớp điện kép này cũng ổn định vì bề mặt điện cực không bị đổi mới. Trong trường hợp điện cực giọt thủy ngân, mỗi giọt thủy ngân đều được tích điện đến trị số thế đã cho, do đó, dòng tích điện luôn luôn xuất hiện, đại lượng dòng tích điện phụ thuộc vào tốc độ đổi mới bề mặt. Vì có dòng tích điện nên phương pháp phân tích cực phổ cổ điển bị hạn chế. Nó không có khả năng xác định một vài chất khi thế nửa sóng của chúng gần nhau. Lúc này, trên đường $i - \varphi$, các sóng của chúng trùng nhau.



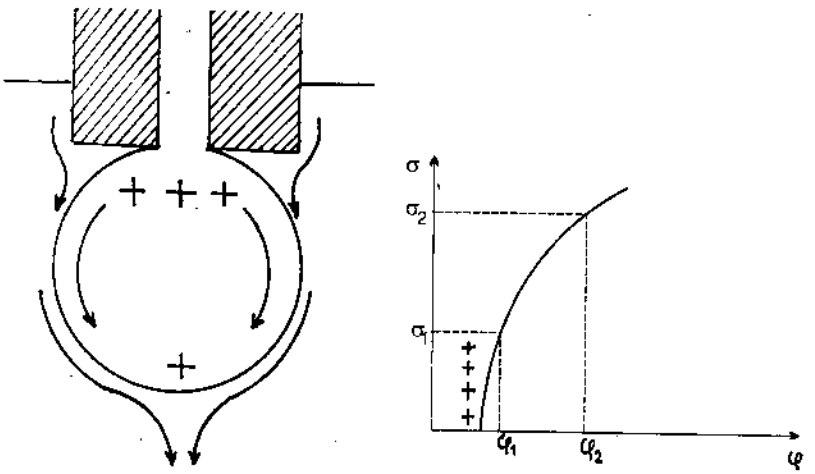
Hình 31.3. Đường cong phân cực và dòng tích điện trên điện cực giọt thủy ngân.



Hình 31.4. Cực đại cực phổ loại một : 1. ranh giới hai miền động học khuếch tán và hỗn hống.

4. Cực đại cực phổ

Trên đường cong cực phổ thường quan sát được các cực đại xuất hiện ở miền dòng giới hạn. Có ba loại cực đại cực phổ. Cực đại cực phổ loại một xuất hiện ở ranh giới miền động học khuếch tán và miền hỗn hợp, nằm cách thế điện tích không một khoảng nhỏ. Đó là một

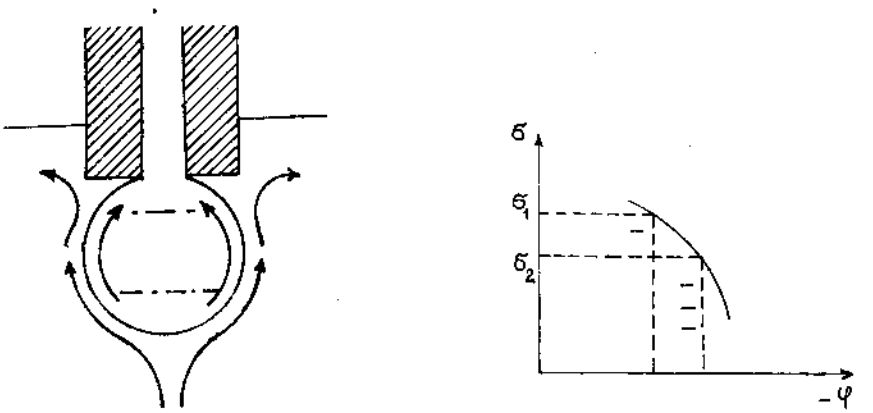


Hình 31.5. Chuyển động của chất lỏng gần giọt Hg khi bề mặt tích điện dương.

đỉnh nhọn thường quan sát thấy trong các dung dịch chất điện li loãng (nồng độ nhỏ hơn 1 N) (hình 31.4.).

Tùy theo thế nửa sóng ở nhánh dương hay nhánh âm của đường cong điện mao dẫn, cực đại lại được chia thành cực đại dương và cực đại âm. Cực đại dương xuất hiện ở nhánh dương của đường cong điện mao dẫn, bề mặt điện cực tích điện dương. Còn cực đại âm xuất hiện ở nhánh âm của đường cong điện mao dẫn. Cực đại loại một xuất hiện là hậu quả của hiện tượng khuấy lớp dung dịch ở sát bề mặt điện cực. Có nhiều nguyên nhân làm dung dịch bị khuấy : 1) Thủy ngân chảy từ ống mao dẫn ra làm bề mặt giọt chuyển động. Sự chuyển động của bề mặt giọt cuốn theo lớp dung dịch ở sát bề mặt làm lớp dung dịch này cũng bị khuấy lên ; 2) Sự phân bố dòng và thế trên bề mặt giọt thủy ngân không đều nhau ở các điểm khác nhau của giọt làm cho sức căng bề mặt trên ranh giới thủy ngân – dung dịch ở các điểm khác nhau của bề mặt cũng khác nhau. Trong giọt thủy ngân sẽ xuất hiện chuyển động tiếp tuyến từ miền có σ nhỏ sang miền có σ lớn. Đây là nguyên nhân chính làm cho lớp dung dịch ở sát bề mặt bị khuấy. Do những nguyên nhân này nên việc chuyển chất phản ứng tới bề mặt điện cực không phải chỉ do khuếch tán mà còn do đối lưu. Chính do đối lưu mà dòng quan sát được lớn hơn dòng khuếch tán giới hạn. Ta nghiên cứu chi tiết hơn sự xuất hiện cực đại loại một. Vì giọt thủy ngân bị đầu ống mao dẫn che mất một phần bề mặt ở phần trên nên mật độ dòng phân cực ở phần trên giọt thủy ngân lớn hơn mật độ dòng ở phần dưới của giọt, do đó, thế phân cực của phần trên của giọt cũng cao hơn thế phân cực của phần dưới. Khi phản ứng điện hóa xảy ra trên bề mặt ở miền thế dương hơn thế điện tích không, tức là ở nhánh dương của đường cong điện mao dẫn do phần trên của giọt bị phân cực lớn hơn nên ở phần trên giọt tích điện dương hơn phần dưới.

Thế của phần trên dương hơn thế của phần dưới (hình 31.5). Trên đường cong điện mao dẫn (hình 31.5) tương ứng với thế dương hơn (φ_1) có sức căng bề mặt nhỏ hơn (σ_2). Vì vậy, sức căng bề mặt ở phần trên của giọt nhỏ hơn sức căng bề mặt ở phần dưới của giọt. Do sự chênh lệch về sức căng bề mặt giữa hai phần, thủy ngân sẽ chạy dọc theo bề mặt giọt từ phần trên có σ nhỏ hơn xuống phần dưới có σ lớn hơn. Do chuyển động tiếp tuyến của giọt Hg, lớp dung dịch sát bề mặt điện cực cũng bị chuyển động theo. Do đó, ở ngay sát đầu ống mao dẫn, nồng độ dung dịch loãng nhất, chất

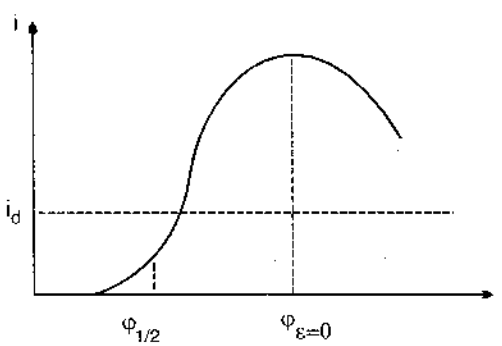


Hình 31.6. Dòng chất lỏng khi bề mặt tích điện âm.

phản ứng sẽ khuếch tán vào miền ấy. Do sự chuyển động trên, dung dịch cũng tạo thành một dòng chuyển động tiếp tuyến với bề mặt giọt từ trên xuống làm cực đại xuất hiện. Ở những thế tương ứng với nhánh âm của đường cong điện mao dẫn, cũng lí luận như trên, phần trên tích điện dương nhiều hơn ở phần dưới nhưng vì ở nhánh âm của đường điện mao dẫn nên ta có thể nói : ở phần trên, điện tích âm ít hơn ở phần dưới, sức căng bề mặt ở phần trên cao hơn sức căng bề mặt ở phần dưới, thủy ngân sẽ chảy tiếp tuyến với bề mặt từ dưới lên trên và dòng chất lỏng cũng chảy từ dưới lên trên. Do dòng chất lỏng đi từ dưới lên trên nên hiệu thế giữa hai phần bề mặt bị giảm đi. Điều đó làm cho chuyển động bề mặt bị ngừng. Bởi vậy, cực đại âm thường không rõ bằng cực đại dương.

Tránh cực đại cực phổ loại một bằng cách tăng nồng độ dung dịch nền, nghĩa là làm cho sự phân cực bề mặt giọt đồng đều hơn, hoặc bằng cách thêm các chất hữu cơ hoạt động bề mặt vào dung dịch. Các chất hữu cơ này hấp phụ lên bề mặt giọt tạo thành một màng ngăn cản chuyển động tiếp tuyến của thủy ngân.

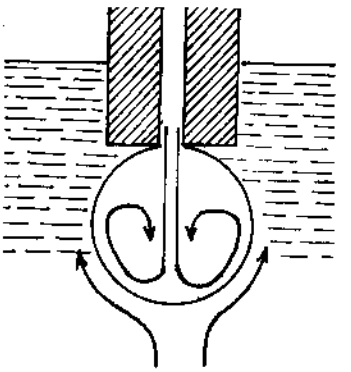
Cực đại cực phổ loại hai thường xuất hiện trong các dung dịch nền đậm đặc (cao hơn 0,1N). Phụ thuộc vào độ sạch của dung dịch, cực đại loại hai có thể vượt quá giới hạn năm lần làm tăng chiều cao của dòng giới hạn hoặc làm xuất hiện một sóng mới (hình 31.7). Khác với cực đại loại một, cực đại loại hai không giảm rõ rệt mà giảm xuống dần dần.



Hình 31.7. Cực đại cực phổ loại hai.

Cực đại loại hai thường xuất hiện ở thế điện tích không. Nguyên nhân gây ra cực đại loại hai là do tốc độ chảy của giọt thủy ngân từ ống mao dẫn. Tốc độ chảy làm ảnh hưởng tốc độ chuyển động của bề mặt giọt thủy ngân. Giọt thủy ngân có tốc độ chảy lớn nhất ở thế điện tích không ; càng xa thế điện tích không, tốc độ chảy của thủy

ngân càng giảm vì điện tích xuất hiện trên bề mặt giọt Hg kìm hãm chuyển động của giọt (hình 31.8).



Hình 31.8. Chuyển động của giọt Hg làm xuất hiện cực đại loại hai.

Có nhiều cách tránh cực đại loại hai : 1) Thêm chất hữu cơ hoạt động bề mặt ; 2) Làm thay đổi cấu trúc ống mao dẫn để làm giảm tốc độ chảy của thủy ngân ; 3) Làm giảm chiều cao cột thủy ngân hoặc làm giảm đường kính trong của ống mao dẫn. Các chất hữu cơ dùng để nén cực đại loại một và loại hai cũng có khả năng làm xuất hiện cực đại. Chẳng hạn, trong dung dịch long não loãng ta thấy xuất hiện các cực đại ở gần thế của bề mặt không tích điện. Khi tăng nồng độ long não, dòng cực đại tăng và chiếm một miền thế rộng hơn. Nếu nồng độ long não cứ tăng mãi thì dòng ở điểm cực đại sẽ giảm. Khi nồng độ đạt đến bão hòa, ở bề mặt điện cực thay cho một cực đại bị mất đi bây giờ lại tạo thành hai cực đại phân bố ở các thế hấp phụ dương và âm của long não nghĩa là ở chỗ có độ che phủ biến thiên từ 1 đến 0. Những cực đại này có tên là cực đại loại ba.

§32. Thuyết phóng điện chậm

Giai đoạn tách chất phản ứng khỏi bề mặt điện cực (hoặc chuyển chất tới bề mặt điện cực) là giai đoạn đặc trưng của quá trình dị thể, còn giai đoạn kết hợp electron với chất phản ứng là giai đoạn điện hóa. Nếu ta khuấy nhanh dung dịch thì giai đoạn điện hóa sẽ thành giai đoạn chậm. Khác với sự phân cực nồng độ, sự lệch thế khỏi vị trí thế cân bằng do giai đoạn phóng điện –ion hóa chậm khi cho dòng điện vào điện cực được gọi là sự phân cực điện hóa hoặc quá thế η. Người ta cho quá thế catốt phóng điện ion vào dòng catốt của phản ứng điện hóa là dương : $\eta = \varphi_{cb} - \varphi$, trong đó φ_{cb} là thế điện cực cân bằng. Giả dụ rằng, trên điện cực xảy ra phản ứng chuyển chất ôxi hóa O thành chất khử R :

$$O + ze \rightleftharpoons R$$

Đồng thời với quá trình chuyển chất O thành R còn có quá trình ngược lại : Chuyển chất R thành chất O. Ta kí hiệu tốc độ quá trình catốt biểu diễn trong các đơn vị điện qua $\vec{i}$, còn tốc độ quá trình anốt qua $\overleftarrow{i}$. Trong trường hợp chung, nếu ta quan sát được quá trình chuyển O thành R thì $\vec{i} > \overleftarrow{i}$. Ngược lại, nếu quá trình chuyển R thành O thì $\overleftarrow{i} > \vec{i}$. Theo thuyết tốc độ tuyệt đối, ta biết rằng, tốc độ quá trình thuận bằng :

$$\vec{i} = zFk_1 C_o^{hp} \cdot \exp\left(-\frac{\overrightarrow{\Delta G^*}}{RT}\right) \qquad (32.1)$$

và tốc độ quá trình ngược bằng :

$$\overleftarrow{i} = zFk_2 C_R^{hp} \cdot \exp\left(-\frac{\overleftarrow{\Delta G^*}}{RT}\right) \qquad (32.2)$$

trong đó k_1 và k_2 hằng số tốc độ ; $\overrightarrow{\Delta G^*}$ và $\overleftarrow{\Delta G^*}$ là năng lượng tạo phức hoạt hóa tự do tiêu chuẩn của quá trình catốt và quá trình anốt tương ứng. C_i^{hp} – nồng độ chất

phản ứng ở trạng thái hấp phụ, nghĩa là ở phần đặc của lớp điện kép hoặc ở trên ranh giới giữa lớp đặc và lớp khuếch tán. Nếu gọi thế ở khu có chất phản ứng trên bề mặt điện cực là Ψ_1, thì nồng độ C_i^{hp} có thể tính theo công thức Boltzmann :

$$C_i^{hp} = C_i^o \cdot \exp\left(\frac{g_i - z_i F \Psi_1}{RT}\right) \qquad (32.3)$$

trong đó g_i – năng lượng tự do tiêu chuẩn của cấu tạo i hấp phụ đặc biệt ; $z_iF\Psi_1$ là năng lượng tĩnh điện của sự hấp phụ cấu tử i. Theo Frumkin, năng lượng hoạt động hóa học của phản ứng điện cực phụ thuộc vào năng lượng hấp phụ chất oxi hóa g_o và chất khử g_R (hai đại lượng ngược dấu nhau), vào thế điện cực và vào thế hấp phụ. Nếu năng lượng hấp phụ chất oxi hóa càng lớn thì $\Delta \vec{G}^*$ càng lớn, ngược lại, nếu điện cực càng hấp phụ chất khử thì $\Delta \vec{G}^*$ càng nhỏ. Thế điện cực càng lớn thì $\Delta \vec{G}^*$ càng lớn. Ngược lại, chất hấp phụ làm giảm thế điện cực. Vì vậy :

$$\Delta \vec{G}^* = \Delta \vec{G}_o^* + \alpha(g_o - g_R) + \alpha z F(\varphi - \Psi_1) \qquad (31.4)$$

Đại lượng α trong điện hóa được gọi là hệ số chuyển. Đặt biểu thức (32.3) và (32.4) vào phương trình (32.1) ta được

$$\vec{i} = C_o^o \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)\exp\left[\frac{(1-\alpha)g_o + \alpha g_R}{RT}\right]\exp\left[\frac{(\alpha z - z_o) F \Psi_1}{RT}\right]\exp\left(-\frac{\alpha z F \varphi}{RT}\right) \qquad (32.5)$$

Đặt $k_s = k_1 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \exp\left[\frac{(1-\alpha)g_o + \alpha g_R}{RT}\right]$. k_s được gọi là hằng số tốc độ phản ứng phóng điện ion hóa dị thể. k_s phụ thuộc vào g_o và g_R nghĩa là phụ thuộc vào bản chất kim loại. Thừa số $\exp\left[\frac{(\alpha z - z_o) F \Psi_1}{RT}\right]$ mô tả ảnh hưởng của lớp điện kép đến tốc độ giai đoạn phóng điện.

Đại lượng :

$$k_s^{do} = k_s \exp\left[\frac{(\alpha z - z_o) F \Psi_1}{RT}\right] \qquad (32.7)$$

được gọi là hằng số tốc độ đo được (hay hằng số tốc độ biểu kiến) của phản ứng điện hóa. Do đó, phương trình (32.5) có thể viết thành :

$$\vec{i} = zF k_s^{do} C_o^o \exp\left(-\frac{\alpha z F \varphi}{RT}\right) \qquad (32.8)$$

Năng lượng hoạt động hóa của phản ứng nghịch bằng :

$$\Delta \overleftarrow{G}^* = \Delta \overleftarrow{G}_o^* + \beta(g_R - g_o) + (\varphi - \Psi_1)\beta zF \qquad (32.9)$$

với $0 < \beta < 1$. Tốc độ phản ứng nghịch :

$$\overleftarrow{i} = zFC_R^o \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)\exp\left[\frac{(1-\beta)g_R + \beta g_o}{RT}\right]\exp\left[-\frac{(\beta z + z_R)F\Psi_1}{RT}\right]\exp\left(\frac{\beta zF\varphi}{RT}\right) \qquad (32.10)$$

Biểu thức (32.10) có thể viết :

$$\overleftarrow{i} = zFC_R^o k_s^{'(do)} \exp\left(\frac{\beta zF\varphi}{RT}\right) \qquad (32.11)$$

Trong điều kiện cân bằng điện hóa, tốc độ các quá trình thuận và nghịch bằng :

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_o \tag{32.12}$$

Ở thế cân bằng, tốc độ quá trình thuận bằng tốc độ quá trình ngược. Tốc độ phản ứng điện hóa ở thế cân bằng được gọi là dòng trao đổi (chính xác hơn, gọi là mật độ dòng trao đổi). Thay $\vec{i}$ và $\overleftarrow{i}$ từ biểu thức (32.8) và (32.11) vào biểu thức (32.12) với điều kiện thay φ bằng φ_{cb}, ta có :

$$k_s^{do} z F C_o^o \exp\left(-\frac{\alpha z F \varphi_{cb}}{RT}\right) = k_s^{'(do)} . z F C_R \exp\left(\frac{\beta z F \varphi_{cb}}{RT}\right) =$$

suy ra :

$$\varphi_{cb} = \frac{RT}{(\alpha+\beta)zF} \ln \frac{k_s^{do}}{k'_s} + \frac{RT}{(\alpha+\beta)zF} \ln \frac{C_o^o}{C_R^o} \tag{32.13}$$

Mặt khác, theo phương trình Nernst.

$$\varphi_{cb} = \varphi_{cb}^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_o^o}{C_R^o} \tag{32.14}$$

Từ phương trình (32.13) và (32.14) suy ra :

$$\alpha + \beta = 1 \tag{32.15}$$

Phương trình (32.11) có thể viết :

$$\overleftarrow{i} = zFk_s^{'do} C_R^o \exp\left[\frac{(1-\alpha)\, zF\varphi}{RT}\right] \tag{32.11a}$$

Từ phương trình (32.11a) suy ra dòng trao đổi :

$$i_o = zFk_s^{'do} C_R^o \exp\left[\frac{(1-\alpha)zF\varphi_{cb}}{RT}\right] \tag{32.16}$$

Thay φ_{cb} từ phương trình Nernst (32.14) vào phương trình (32.16) ta được :

$$i_o = zFk_s^{'do} . (C_o^o)^{1-\alpha} . (C_R^o)^{\alpha} . \exp\left[\frac{(1-\alpha)\, zF\varphi_{cb}^o}{RT}\right] \tag{32.17}$$

Đại lượng $i_o^{thực} = zFk_s^{'(do)} . (C_o^o)^{1-\alpha} . (C_R^o)^{\alpha}$ được gọi là mật độ dòng trao đổi thực, còn gọi là mật độ dòng trao đổi đo được. Dòng catốt được xác định bằng hiệu số các dòng thuận và nghịch :

hay :

$$i = \frac{(\vec{i} - \overleftarrow{i})\, i_o}{i_o} = \left(\frac{\vec{i}}{i_o} - \frac{\overleftarrow{i}}{i_o}\right) i_o = i_o \left[\frac{\vec{i}(\varphi)}{\vec{i}(\varphi_{cb})} - \frac{\overleftarrow{i}(\varphi)}{\overleftarrow{i}(\varphi_{cb})}\right] =$$

$$= i_o \left\{\exp\left[\frac{\alpha zF(\varphi_{cb} - \varphi)}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)zF(\varphi_{cb} - \varphi)}{RT}\right]\right\} \tag{32.18}$$

do đó :

$$i = i_o \left\{\exp\left[\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right]\right\} \tag{32.18}$$

Phương trình (32.17) và (32.18) là những phương trình cơ bản của thuyết phóng điện chậm. Giả dụ α = const, nếu $\eta \gg \frac{RT}{F}$ = 25mV, ta có thể bỏ qua số hạng mũ thứ hai của phương trình (32.18) :

$$i = i_o \exp\left[\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right]$$

hoặc

$$\eta = \frac{RT}{\alpha zF} \ln i_o + \frac{RT}{zF\alpha} \ln i \qquad (32.19)$$

Ta kí hiệu $a = -\frac{RT}{\alpha zF} \ln i_o$, $b = \frac{2{,}303RT}{zF\alpha}$ phương trình (32.19) thành

$$\eta = a + b\log i \qquad (32.20)$$

Phương trình (32.20) là công thức Tafel

Ở các quá thế anốt lớn, khi $\eta_a = -\eta \gg \frac{RT}{F}$, từ phương trình (32.18) suy ra :

$$i_a = -i = i_o \exp\left[\frac{1-\alpha)zF}{RT}\eta_a\right]$$

hoặc :

$$\eta_a = \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln i_o + \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln i_a \qquad (32.21)$$

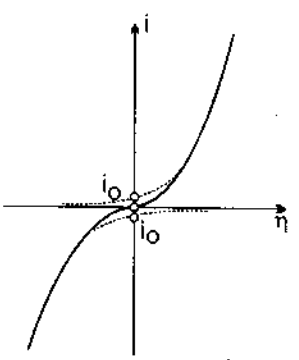
Phương trình (32.21) cũng có dạng công thức Tafel.

Ở miền quá thế nhỏ, $|\eta| \ll \frac{RT}{F}$, ta có thể khai triển các hàm mũ của phương trình (32.18) thành chuỗi và hạn chế bằng hai số hạng đầu tiên, ta được

$$i = i_o \left[1 + \frac{\alpha zF}{RT}\eta - 1 + \frac{(1-\alpha)zF}{RT}\eta\right] = i_o \frac{zF}{RT}\eta$$

suy ra :

$$\eta = \frac{RT}{F} \cdot \frac{i}{i_o} \qquad (32.22)$$



Hình 32.1. Đường cong phân cực của giai đoạn phóng điện – ion hóa.

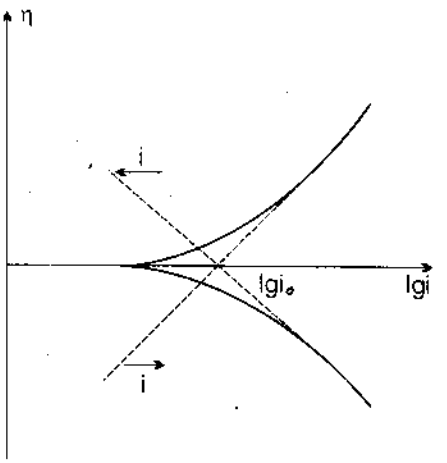
Bởi vậy, ở những quá thế nhỏ, quá thế tỉ lệ thuận với tốc độ phản ứng điện hóa. Biểu thức (32.22) rất giống định luật Ohm. Vì vậy, đại lượng

$$\theta = \frac{RT}{i_o zF} \qquad (32.23)$$

được gọi là điện trở của giai đoạn phóng điện – ion hóa.

Từ phương trình (32.23) ta thấy rằng, nếu dòng trao đổi càng lớn thì quá thế càng nhỏ (nếu i = const) và ngược lại. Từ phương trình (32.23) ta có thể định nghĩa khái niệm điện cực phân cực lí tưởng và điện cực không phân cực lí tưởng. Điện cực phân cực lí tưởng là điện cực có dòng trao đổi bằng không : $i_o = 0$.

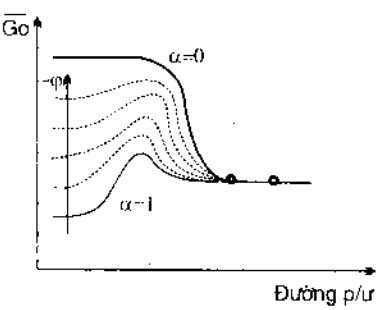
Điện cực thủy ngân trong dung dịch sạch là một điện cực phân cực lí tưởng vì $i_o = 0$. Điện cực thủy ngân trong dung dịch sạch là một điện cực phân cực lí tưởng vì i_o của nó rất nhỏ. Điện cực không phân cực lí tưởng là điện cực có $i_o \to \infty$. Đường cong phân cực biểu diễn $\vec{i}$, $\overleftarrow{i}$ và i chung có dạng như hình 32.1.



Hình 32.2. Dạng bán logarit của đường cong phân cực ở hình 32.1.

Vì trong một khoảng thế rộng đường $i - \eta$ mang đặc tính của hàm số mũ nên thường biểu diễn ở dạng tọa độ bán logarit (hình 32.2)

Cho đến nay, khi phân tích phương trình (32.18) ta vẫn giả thiết rằng α không thay đổi khi biến đổi thế điện cực. Nếu giả dụ rằng, năng lượng hoạt hóa của quá trình thuận nghịch tiến dần tới không : $\vec{\Delta G}^* = 0$ thì $\alpha = 0$. Trong những điều kiện này, $\beta = 1$. Sự phóng điện trong điều kiện năng lượng hoạt hóa bằng không được gọi là sự phóng điện không bị hoạt hóa (hình 32.3). Khi chuyển thế điện cực về phía dương đến khi $\alpha = 1$, sự phóng điện ở $\alpha = 1$ được gọi là sự phóng điện không hàng rào thế. Trong trường hợp này, quá trình ngược lại (có $\beta = 0$) là sự phóng điện không hoạt hóa. Ở miền thế trung gian, trong đó $0 < \alpha < 1$, là sự phóng điện bình thường.



Hình 32.3. Biến thiên năng lượng hoạt hóa khi thay đổi thế điện cực :
– ●– ●– : $\alpha = 1$: sự phóng điện không hàng rào ;
– : $\alpha = 0$: sự phóng điện không hoạt hóa ;
– – – – –: sự phóng điện bình thường.

§33. Ảnh hưởng của một số yếu tố đến tốc độ giai đoạn phóng điện

1. Ảnh hưởng của lớp điện kép

Ảnh hưởng của lớp điện kép thể hiện qua đại lượng Ψ_1. Thế Ψ_1 ảnh hưởng đến nồng độ chất phản ứng trong lớp điện kép (xem 32.3) và ảnh hưởng đến năng lượng hoạt hóa (xem 32.4). Ở φ_{cb} $\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_o$, từ phương trình (32.5) suy ra :

$$i_o = zFk_s^o \exp\left[\frac{(1-\alpha)g_o + \alpha g_R}{RT}\right] \exp\left[\frac{(\alpha n - z_o)F\Psi_1}{RT}\right] (C_O^o)^{1-\alpha} \cdot (C_R^o)^{\alpha} \qquad (33.1)$$

Đặt i_o từ phương trình (33.1) và phương trình (32.19) ta được :

$$\eta = \text{const}_1 - \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \frac{RT}{zF} \ln C_o^o - \frac{RT}{zF} \ln C_R^o - \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \frac{g_o}{zF} - \frac{g_R}{zF} - \left(1 - \frac{z_o}{\alpha z}\right) \Psi_1 + \frac{RT}{\alpha zF} \ln i \quad (33.2)$$

Khi phóng điện ion hiđro :

$$H_3O^+ + e \rightarrow H_{hp} + H_2O \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + H_2O$$

ta thấy : $C_o^o = [H_3O^+]$, $C_R^o = \text{const}$ vì nồng độ sản phẩm phản ứng - nước và hiđro phân tử - thực tế không phụ thuộc vào thành phần dung dịch. Vì ion H_3O^+ không hấp phụ đặc biệt lên thủy ngân nên $g_o = 0$. Nếu giả dụ rằng, năng lượng hấp phụ đặc biệt các sản phẩm phản ứng H_{hp} và H_2O không phụ thuộc vào thế và thành phần dung dịch nên $g_R = g_H + g_{H_2O} = \text{const}$, hóa trị của hiđrô $z_o = 1$, số electron trao đổi của phản ứng $z = 1$. Phương trình (33.2) có thể viết thành :

$$\eta = \text{const}_2 + \frac{1-\alpha}{\alpha} \Psi_1 - \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \frac{RT}{F} \ln[H_3O^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i \quad (33.3)$$

Ta nghiên cứu sự phóng điện các ion hiđro trong các dung dịch axít loãng có thêm chất điện li 1-1 nhưng không có các ion hấp phụ đặc biệt, chẳng hạn HCl + KCl, vì ion Cl^- và K^+ không hấp phụ đặc biệt trên Hg. Thế Ψ_1 tính theo lớp điện kép bằng :

$$\Psi_1 \approx \Psi_o = \text{const}_3 + \frac{RT}{F} \ln C \quad (33.4)$$

trong đó $C = [HCl] + [KCl]$ - nồng độ chung của chất điện li hóa trị 1-1. Đặt biểu thức (33.4) vào phương trình (33.3) ta được :

$$\eta = \text{const} + \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{C}{[H_3O^+]} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i \quad (33.5)$$

Khi phân tích phương trình (33.5) ta chia làm ba trường hợp :

1) Các dung dịch axít loãng không có chất nền : $C = [H_3O^+]$. Lúc đó, phương trình (33.5) có thể viết thành :

$$\eta = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i \quad (33.6)$$

Từ phương trình (33.6) suy ra : đường cong phân cực η - logi trong các dung dịch axít loãng không có chất nền là một đường thẳng Tafel.

2) Nếu ta cho vào dung dịch loãng một lượng dư chất nền, nồng độ chung của dung dịch sẽ không đổi : $C = \text{const}$ nên tỉ số $\frac{[HCl]}{[KCl]}$ biến đổi. Lúc đó, phương trình (33.5) thành :

$$\eta = \text{const} - \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \frac{RT}{F} \ln[H_3O^+] + \frac{RT}{\alpha T} \ln i \quad (33.7)$$

Nếu $i = \text{const}$ và $\alpha \approx 0{,}5$ thì : $\eta = \text{const} + 0{,}059\ pH$ (33.8)

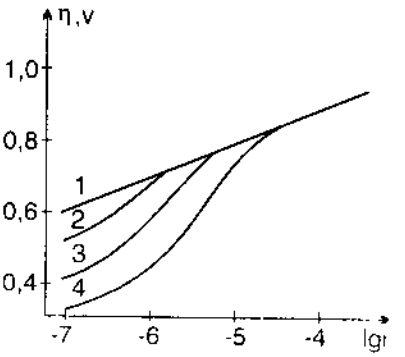
Từ phương trình (33.8) ta thấy : nếu pH thay đổi một đơn vị trong khoảng $pH \leqslant 7$, quá thế sẽ tăng lên 59 mV.

3) Nếu nồng độ axít không đổi, $[H_3O^+] = \text{const}$ còn nồng độ muối thay đổi, ta có :

$$\eta = \text{const} + 0{,}059 \log C + 0{,}118 \log i$$

nghĩa là khi tăng nồng độ muối lên 10 lần, quá thế tăng 59 mV.

Bây giờ ta nghiên cứu ảnh hưởng của các anion hấp phụ đặc biệt đến phản ứng phóng điện H_3O^+ trên điện cực thủy ngân. Khi hấp phụ đặc biệt các anion thế của mặt Helmholtz ngoài và trong (do đó, thế Ψ_1), lệch về phía âm, theo phương trình (33.3) quá thế sẽ bị giảm đi (hình 33.1).



Hình 33.1. Đường cong phân cực trong các dung dịch muối 1N được axit hóa. 1. Na_2SO_4 ; 2. KCl ; 3. KBr ; 4. KI.

Trên hình 33.1 ta thấy, ở miền hấp phụ anion quá thế bị giảm đi. Sự hấp phụ đặc biệt các cation làm thế Ψ_1 lệch về phía dương và làm tăng quá thế. Sự lệch thế về phía dương là nguyên nhân chính làm tăng quá thế khi có mặt cation tetrabutylamoni $[(C_4H_9)_4N]^+$. Khi có mặt các chất hữu cơ như các rượu mạch thẳng, các axít hữu cơ... quá thế tăng ở vùng hấp phụ các chất này. Ảnh hưởng của các chất hữu cơ đến quá thế do hai yếu tố ; 1) chất hữu cơ hấp phụ làm thay đổi thế Ψ_1 ; 2) chất hữu cơ ngăn cản bề mặt.

Ảnh hưởng của lớp điện kép đến động học giai đoạn phóng điện phải phụ thuộc vào điện tích của hạt phản ứng z_o. Vì vậy, ngoài việc phóng điện cation cũng cần nghiên cứu quy luật phóng điện các phân tử trung hòa và anion. Nghiên cứu quy luật phóng điện phân tử trung hòa trong dung dịch kiềm, ở đó, các phân tử nước bị phóng điện :

$$H_2O + e \rightarrow H_{hp} + OH^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^-$$

trong đó $C_o^o = [H_2O] = \text{const}$, $C_R^o = [OH^-]$, $g_o = g_{H_2O}$, $g_R = g_H$, $z_o = 0$ phương trình (33.2) áp dụng cho phản ứng này có dạng sau :

$$\eta = \text{const} - \frac{RT}{F}\ln[OH^-] - \frac{1-\alpha}{\alpha}\cdot\frac{g_{H_2O}}{F} - \frac{g_H}{F} - \Psi_1 + \frac{RT}{\alpha F}\ln i \qquad (33.9)$$

Nếu tiến hành phản ứng trên một điện cực nhất định thì $g_{H_2O} = \text{const}$, $g_H = \text{const}$ ta có :

$$\eta = \text{const} - \frac{RT}{F}\ln[OH^-] - \Psi_1 + \frac{RT}{\alpha F}\ln i \,. \qquad (33.10)$$

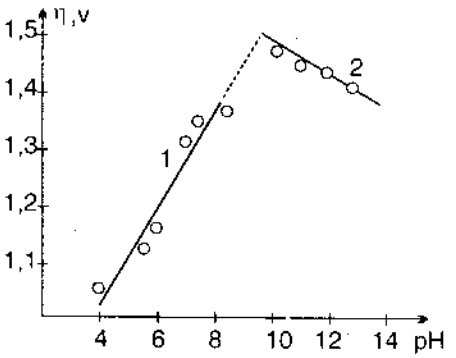
Trong dung dịch chất điện li 1-1 loãng có dư chất nền C đế :

$$\Psi_1 = \Psi_o = \text{const} + \frac{RT}{F}\ln C$$

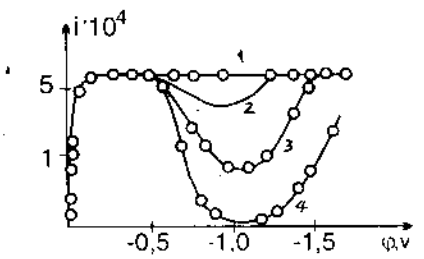
Phương trình (33.10) thành :

$$\eta = \text{const} - \frac{RT}{F}\ln([OH^-]\,.\,C) + \frac{RT}{\alpha F}\ln i \qquad (33.11)$$

Từ phương trình (33.11) suy ra rằng : trong các dung dịch kiềm loãng không có chất nền : $C = [OH^-]$ ở $i = \text{const}$ quá thế phải giảm 118mV khi pH tăng một đơn



Hình 33.2. Sự phụ thuộc của η vào pH trong miền dung dịch axit và kiềm.
1. Phóng điện ion H_3O^+.
2. Phóng điện H_2O



Hình 33.3. Các đường cong phân cực khử anion $S_2O_8^{2-}$ trên điện cực đĩa xoay làm bằng đồng hỗn hống :
1. $K_2S_2O_8$ 0,001 N + Na_2SO_4 1 N
2. $K_2S_2O_8$ 0,001 N + Na_2SO_4 0,1 N
3. $K_2S_2O_8$ 0,001 N + Na_2SO_4 0,008 N
4. $K_2S_2O_8$ 10^{-3} N.

vị. Nếu nồng độ chất nền không đổi C = const ở i = const, pH tăng một đơn vị thì quá thế giảm 59mV. Sự phụ thuộc của η vào pH ở trong miền dung dịch axít và kiềm ở i = const và C = const trình bày trên hình 33.2.

Ảnh hưởng của cấu tạo lớp điện kép đến giai đoạn phóng điện đã được nghiên cứu chi tiết trong các phản ứng điện khử các anion $S_2O_8^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, PtF_6^{2-} v.v. Các anion này bắt đầu bị khử ở vùng bề mặt tích điện dương. Ở gần điểm điện - tích - không của kim loại, khi chuyển từ bề mặt tích điện dương sang bề mặt tích điện âm trong các dung dịch loãng, tốc độ điện khử anion giảm mạnh. Trên hình 33.3 biểu diễn các đường cong phân cực điện khử anion $S_2O_8^{2-}$ trên điện cực đồng hỗn hống.

Khi có dư chất nền, đường cong phân cực có dạng cực phổ thông thường. Nhưng khi nồng độ chất nền giảm, trên đường cong phân cực xuất hiện cực tiểu. Chất nền càng loãng thì cực tiểu càng sâu. Dòng ở cực tiểu đường 4 hình 33.3 không phụ thuộc vào tốc độ khuấy dung dịch, chứng tỏ dòng có bản chất động học. Khi chuyển từ bề mặt tích điện dương thành bề mặt tích điện âm, nồng độ bề mặt của anion chất phản ứng giảm rõ rệt, làm cho quá trình điện khử anion bị kìm hãm rõ rệt. Khi chuyển thế về phía âm, năng lượng hoạt hóa của quá trình điện khử (xem phương trình (33.4)) giảm. Để mô tả định lượng đặc tính phân cực của quá trình điện khử anion ta sử dụng phương trình (33.5). Giả dụ rằng anion phản ứng và sản phẩm phản ứng không hấp phụ đặc biệt lên bề mặt điện cực : $g_o = g_R = 0$. Phương trình (32.5) có thể viết thành :

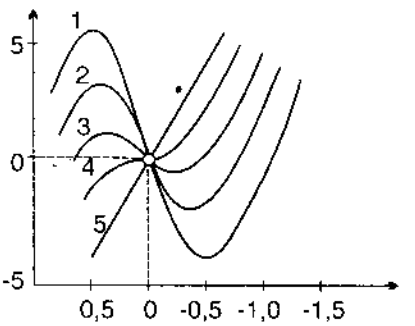
$$\vec{i} = zFC_o^o k_s^o \exp \frac{(\alpha z - z_o)F\Psi_1}{RT} \exp\left(-\frac{\alpha zF\varphi}{RT}\right) \qquad (33.12)$$

hoặc

$$\ln\vec{i} = \text{const} + \ln C_o^o + \frac{(\alpha z - z_o)F\Psi_1}{RT} - \frac{\alpha zF\varphi}{RT} \qquad (33.13)$$

Nếu $\Psi_1 = 0$ thì đường $\ln\vec{i} - (-\varphi)$ tương ứng với phương trình Tafel. Điều này đúng khi trong dung dịch có dư chất nền. Trong dung dịch có nồng độ chất nền loãng, tốc

độ phản ứng ở bề mặt tích điện âm ($\Psi_1 < 0$) thì phương trình (33.13) phải nhỏ hơn tốc độ phản ứng ở $\Psi_1 = 0$; ngược lại ở bề mặt tích điện dương $\Psi_1 > 0$, tốc độ sẽ cao hơn. Trên hình 33.4 biểu diễn ở dạng bán logarít đường cong phân cực điện khử anion hóa trị 2 ($z_o = -2$) ở các nồng độ chất nền khác nhau. Từ phương trình (33.13) suy ra rằng các đường cắt nhau ở $\varphi_{q=0}$ ($\Psi_1 = 0$).



Hình 33.4. Đường cong phân cực tính theo phương trình (33.13) ở $z_o = -2$ và $\alpha z = 0,5$ trong các dung dịch :
1) NaF 0,001 N ; 2) NaF 0,01 N ; 3) NaF 0,1 N ;
4) NaF 0,9 N ; 5) ở $\Psi_o = 0$

Trong quá trình điện khử, có hai yếu tố ảnh hưởng đến điện khử anion : khuếch tán và phóng điện. Dòng chung cho cả hai giai đoạn này :

$$\frac{i \cdot i_d}{i_d - i} = zFk_s^o C_o^o \exp\left[\frac{(\alpha z - z_o F\Psi_1)}{RT}\right] \exp\left(-\frac{\alpha zF\varphi}{RT}\right) \qquad (33.14)$$

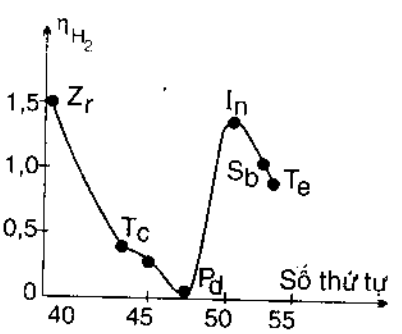
trong đó i – dòng hỗn hợp. Từ phương trình (33.13) ta thấy, ở $z_o < 0$, khi chuyển thế Ψ_1 về phía dương thì dòng phóng điện sẽ tăng. Do đó, nếu nồng độ chất nền tăng, giá trị âm của Ψ_1 sẽ giảm, ở bề mặt tích điện âm dẫn đến làm mất cực tiểu trên đường i, φ (hình 33.3). Nếu điện tích cation chất nền tăng, dòng ở miền cực tiểu cũng tăng.

2. Ảnh hưởng của vật liệu làm điện cực và của dung môi đến quá thế.

Theo thuyết phóng điện chậm, tốc độ phản ứng phóng điện phụ thuộc vào bản chất điện cực do hai nguyên nhân quyết định : 1) do năng lượng hấp phụ chất phản ứng và sản phẩm phản ứng (g_o và g_R) ; 2) do cấu tạo lớp điện kép (cụ thể là thế Ψ_1).

Năng lượng hấp phụ g_o và g_R thường không biết. Bằng thực nghiệm người ta thấy năng lượng hấp phụ có liên quan chặt chẽ đến cấu trúc electron của kim loại, nói khác đi, có liên quan đến lớp electron d chưa bị lấp đầy. Trên hình (33.5) ta thấy quá thế của các kim loại trong cùng một chu kì thay đổi theo thứ tự của nó trong bảng tuần hoàn.

Tốc độ phản ứng giải phóng hiđrô phụ thuộc vào bản chất kim loại. Trong bảng 33.1 trình bày dòng trao đổi của phản ứng phóng điện H_3O^+ trên các kim



Hình 33.5. Sự phụ thuộc của η_{H_2} vào số thứ tự trong bảng tuần hoàn.

loại khác nhau. Sự tăng năng lượng hấp phụ hidro làm cho độ lấp đầy bề mặt bởi hidro hấp phụ tăng lên.

Bảng 31.1 **Dòng trao đổi i_o của phản ứng phóng điện trong dung dịch HCl và H_2SO_4 của một vài kim loại.**

Điện cực	i_o, A/cm^2	Điện cực	i_o, A/cm^2	Điện cực	i_o, A/cm^2
Hg	7.10^{-3}	Bi	1.10^{-10}	Cu	$1,5.10^{-7}$
Inđi	8.10^{-12}	Ga (lỏng)	3.10^{-10}	Au	3.10^{-7}
Zn	5.10^{-11}	Ag	1.10^{-8}	Fe	3.10^{-6}
				Pt	10^{-1}

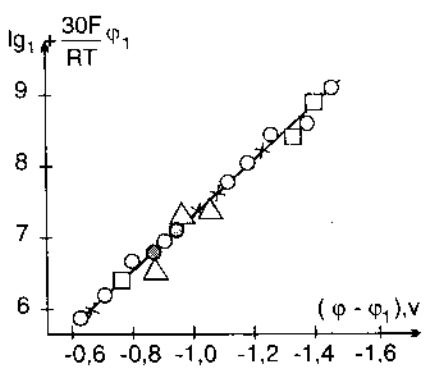
Giả dụ rằng bề mặt kim loại đồng nhất về mặt năng lượng và độ lấp đầy bằng θ. Sự phóng điện H_3O^+ chỉ xảy ra ở những vùng bề mặt còn tự do $1 - \theta$. Do đó, tốc độ phóng điện ion H_3O^+ bằng :

$$\vec{i} = zFk_s^{do} \cdot C_o^o (1 - \theta) \exp\left(-\frac{\alpha zF\varphi}{RT}\right)$$

Bởi vậy, khi chuyển từ kim loại này sang kim loại khác, tốc độ phóng điện H_3O^+ thay đổi do độ lấp đầy θ thay đổi. Vì vậy, đường $\log i_o - g_H$ phải đi qua cực đại. Khi chuyển từ Hg, Pb sang Ag, Fe... sự tăng năng lượng liên kết M–H làm tăng dòng trao đổi I_o. Nhưng trên M_o, W, Ta năng lượng M – H còn cao hơn Pt, dòng trao đổi lại giảm. Do độ lấp đầy bề mặt nên không phải giai đoạn phóng điện là giai đoạn chậm mà có thể là giai đoạn tách H_{hp} mới là giai đoạn chậm, chẳng hạn giai đoạn giải hấp phụ điện hóa : $H_{hp} + H_3O^+ + e \rightarrow H_2 + H_2O$ hoặc giai đoạn tổ hợp $2H_{hp} \rightarrow H_2$ là chậm. Bởi vậy, khi giải thích ảnh hưởng bản chất kim loại đến tốc độ phản ứng điện hóa cần tính đến sự biến đổi bản chất của giai đoạn chậm. Bản chất của kim loại còn thể hiện ở thế Ψ_1. Để kiểm tra kết luận này của thuyết phóng điện chậm, ta viết phương trình (33.13) ở dạng khác :

$$\ln\vec{i} + \frac{z_oF}{RT}\Psi_1 = \text{const} + \ln C_o^o - \frac{\alpha zF}{RT}(\varphi - \Psi_1)$$

Theo phương trình này, đường biểu diễn $\left(\ln i + \frac{z_oF}{RT}\Psi_1\right) - \frac{\alpha zF}{RT}(\varphi - \Psi_1)$ phải là một đường thẳng. Đường thẳng này được gọi là đường Tafel bổ chính. Trên hình 33.6 biểu diễn đường Tafel bổ chính đối với phản ứng điện khử $S_2O_8^{2-}$ hoàn toàn trùng nhau.



Hình 33.6. Đường Tafel bổ chính khử anion $S_2O_8^{2-}$ trong dung dịch $Na_2S_2O_8$ 0,001 N + NaF 0,09 N trên các điện cực khác nhau.
O – (Hg) Cu ; Δ – Bi ; ● – Sb ; + – Pb ; □ – Cd.

Bây giờ ta nghiên cứu ảnh hưởng của dung môi đến tốc độ giai đoạn phóng điện. Dung môi thay đổi làm cho i_o của điện cực thay đổi. Đó là do :

1) Dung môi làm thay đổi cấu tạo lớp điện kép (thay đổi điểm điện tích không và điện dung lớp điện kép) ; 2) Dung môi làm thay đổi năng lượng hấp phụ hiđrô

nguyên tử do hiđro nguyên tử phải cạnh tranh với các phân tử dung môi ; 3) Dung môi làm thay đổi hằng số tốc độ phản ứng, nói khác đi, dung môi làm biến đổi hàng rào thế năng của giai đoạn phóng điện –ion hóa.

§34. Động học các phản ứng điện hóa phức tạp

1. Phản ứng hóa học dị thể chậm

Ta nghiên cứu các quy luật của các quá trình điện cực bị các phản ứng hóa học làm phức tạp. Các phản ứng hóa học có thể xảy ra trước giai đoạn phóng điện –ion hóa :

$$A \rightleftharpoons O \overset{+ze}{\rightleftharpoons} R \qquad (I)$$

Nếu giai đoạn phóng điện xảy ra rất nhanh thì tốc độ quá trình được xác định bằng tốc độ phản ứng hóa học. Phản ứng hóa học có thể xảy ra ở trên bề mặt điện cực hoặc trong thể tích dung dịch. Phản ứng hóa học xảy ra trên bề mặt điện cực được gọi là phản ứng hóa học dị thể chậm, phản ứng hóa học xảy ra trong dung dịch được gọi là phản ứng đồng thể chậm.

Các phản ứng hóa học cũng có thể xảy ra sau phản ứng phóng điện – ion hóa :

$$O \overset{+ze}{\rightleftharpoons} R \rightleftharpoons B \qquad (II)$$

Có thể viết sơ đồ chung cho các phản ứng hóa học có kèm theo quá trình điện cực :

$$A + B \rightleftharpoons O \overset{ze}{\rightleftharpoons} R \rightleftharpoons B + C$$

Khi xảy ra phản ứng hóa học chậm, cân bằng của giai đoạn phóng điện –ion hóa không bị vi phạm, thế điện cực được xác định bằng phương trình Nernst :

$$\varphi = \varphi_o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[O]}{[R]} \qquad (34.1)$$

Ta nghiên cứu các quá trình điện cực có phản ứng hóa học dị thể chậm :

$$O + 2e \rightleftharpoons pR \underset{\overleftarrow{v}}{\overset{\overrightarrow{v}}{\rightleftharpoons}} B$$

Tốc độ quá trình v bằng : $$v = \overrightarrow{v} - \overleftarrow{v} = kC_R^p - \overleftarrow{v} \qquad (34.2)$$

trong đó $\overrightarrow{v}$ – tốc độ biến đổi R thành B : $\overleftarrow{v}$ – tốc độ quá trình ngược ; p – bậc phản ứng ; k – hằng số tốc độ phản ứng hóa học. Khi cân bằng v = 0 và

$$\overrightarrow{v} = \overleftarrow{v} = v_o = k\overline{C}_R^p \qquad (34.3)$$

trong đó : v_o – tốc độ trao đổi ; $\overline{C}_R$ – nồng độ bề mặt cân bằng của chất R. Nếu trong dung dịch có dư chất B thì có thể cho rằng nồng độ của B không thay đổi trong quá trình phản ứng, do đó, $\overleftarrow{v} = v_o = k\overline{C}_R^p$. Lúc đó,

$$v = kC_R^p - k\overline{C}_R^p = v_o \left[\left(\frac{C_R}{\overline{C}_R} \right)^p - 1 \right] \qquad (34.4)$$

Bởi vậy, dòng chạy qua điện cực trong điều kiện ổn định bằng :

$$i = zFv = zFv_o \left[\left(\frac{C_R}{\overline{C}_R} \right)^p - 1 \right] = i_o \left[\left(\frac{C_R}{\overline{C}_R} \right)^p - 1 \right] \qquad (34.5)$$

trong đó $i_o = zFv_o$ - mật độ dòng trao đổi do phản ứng hóa học gây ra. Vì quá thế do sự chuyển nồng độ R khỏi vị trí cân bằng nên :

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_R}{\overline{C}_R} \qquad (34.6)$$

Đặt tỉ số $C_R/\overline{C}_R$ từ phương trình (34.5) vào công thức (34.6) ta nhận được phương trình đường cong phân cực :

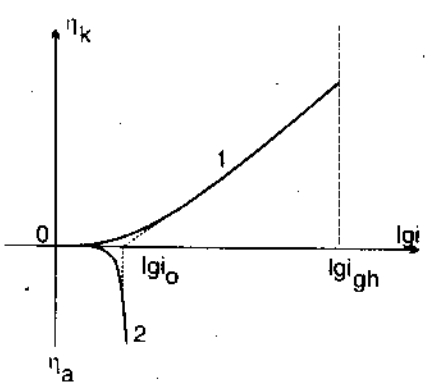
$$\eta = \frac{RT}{pzF} \ln \left(1 + \frac{i}{i_o} \right) \qquad (34.7)$$

Ở các giá trị quá thế catốt lớn $\left(n \gg \frac{RT}{zF} \right)$, $\frac{i}{i_o} \gg 1$, ta được

$$\eta = -\frac{RT}{pzF} \ln i_o + \frac{RT}{pzF} \ln i \qquad (34.8)$$

Bởi vậy, ở các giá trị η lớn, mối liên hệ giữa η và i tuân theo phương trình Tafel. Ở các giá trị quá thế catốt nhỏ $\left(|\eta| \ll \frac{RT}{zF} \right)$, $\frac{i}{i_o} \ll 1$, khai triển logarit thành chuỗi, ta được :

$$\eta = \frac{RT}{pzF} \cdot \frac{i}{i_o} \qquad (34.9)$$



Hình 34.1. Đường cong phân cực catốt (1) và anốt (2) của quá trình phản ứng dị thể chậm.

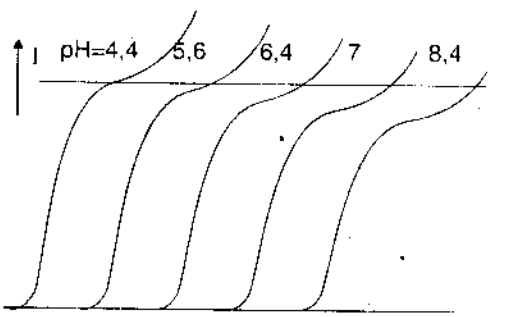
Ở các quá thế anốt lớn, dòng anốt không có thể vượt quá dòng trao đổi i_o. Do đó, khi $i \to -i_o$ ($i_a \to i_o$), $\eta \to -\infty$ ($\eta_a \to \infty$), nghĩa là đối với quá trình anốt ta quan sát được dòng động học giới hạn (hình 34.1). Phương trình (34.8) chỉ đúng nếu độ lấp đầy bề mặt θ_R của chất R nhỏ. Nếu độ lấp đầy bề mặt $\theta_R \to 1$ thì phải quan sát được dòng động học giới hạn ở quá trình catốt có giai - đoạn - hóa - học - sau. Phương trình (34.8) do Tafel tìm ra đầu tiên khi nghiên cứu giai đoạn chậm là các nguyên tử hiđro thành phân tử hiđro. Do đó, thuyết Tafel được gọi là thuyết tổ hợp chậm. Việc tăng năng lượng liên kết M-H dẫn tới làm tăng độ lấp đầy bề mặt và làm tăng tốc độ tổ hợp. Năng lượng hoạt hóa của giai đoạn tổ hợp tăng, vì các nguyên tử liên kết chặt với bề mặt khó tương tác với nhau hơn các nguyên tử liên kết lỏng lẻo với bề mặt. Sự phụ thuộc i_o của giai đoạn tổ hợp vào năng lượng liên kết hiđrô với kim loại phải đi qua cực tiểu.

Thuyết tổ hợp chậm gặp một số mâu thuẫn

Thuyết tổ hợp chậm cho ta hệ số $b = \frac{RT}{2F} = 29mV$, nhỏ hơn 4 lần so với thực nghiệm (116 mV). Thuyết này không giải thích được sự phụ thuộc của η vào pH và vào thành phần dung dịch.

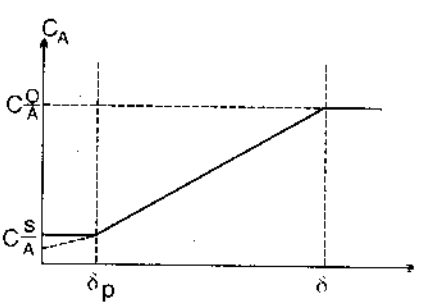
2. Phản ứng hóa học đồng thể chậm.

Vai trò của các phản ứng hóa học đồng thể trong quá trình điện cực đã được giải thích trên đường cong cực phổ của điện cực giọt thủy ngân. Khi khử fomanđêhit, axít pivuric, axít phênylglioxilic trên điện cực giọt thủy ngân, Neuman nhận được sóng cực phổ có dạng thông thường, nhưng sóng này có nhiều tính bất thường : 1) Dòng giới hạn i_d nhỏ hơn dòng giới hạn tính theo phương trình Ilkovic ; 2) Hệ số nhiệt độ của dòng giới hạn này lớn, trong khi đó, theo động học khuếch tán, nhiệt độ chỉ ảnh hưởng đến hệ số khuếch tán ; 3) Dòng giới hạn không phụ thuộc vào trọng lượng giọt thủy ngân và không phụ thuộc vào tốc độ quay của điện cực đĩa quay. Ở các trị số pH nhỏ, trên cực phổ đồ chỉ quan sát thấy một sóng phân tử axít chưa phân li. pH tăng, chiều cao của sóng này giảm xuống, đồng thời xuất hiện sóng khử anion axít ở thế âm hơn (hình 34.2).



Hình 34.2. Ảnh hưởng của pH đến sóng khử axít pivuric.

Tất cả những dữ kiện này chỉ rõ rằng : dòng của sóng thứ nhất có bản chất động học do xảy ra phản ứng hóa học chậm trong dung dịch. Năm 1947 R. Brdicka và K. Wiesner đã giải thích định lượng các phản ứng điện hóa có kèm theo các phản ứng đồng thể chậm. Khi xảy ra quá trình : $A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O \rightleftharpoons R$, do phóng điện chất O nên quan sát thấy sự lệch cân bằng phản ứng $A \rightleftharpoons O$ về phía tạo thành O. Càng gần bề mặt, cân bằng càng lệch về phía O, ngược lại, càng xa điện cực A càng ít biến thành O. Sự phân bố nồng độ chất A gần bề mặt điện cực biểu diễn trên hình 34.3.



Hình 34.3. Sự phân bố nồng độ chất A theo khoảng cách.

Lớp dung dịch δ_p có hiện tượng lệch cân bằng phản ứng hóa học của hai dạng A và O được gọi là lớp phản ứng. Dòng được xác định bằng số hạt O hoạt động tạo thành trong khuôn khổ lớp phản ứng trong một đơn vị thời gian. Do đó, mật độ dòng bằng :

$$i = zFv_1\delta_p = zFk_1C_A^s\delta_p \qquad (34.10)$$

trong đó C_A^s – nồng độ chất A trong lớp bề mặt ; k_1 – hằng số tốc độ phản ứng tạo thành O trong lớp phản ứng ; δ_p – chiều dầy lớp phản ứng. Thời gian sống trung bình của hạt O trong lớp phản ứng tỉ lệ nghịch với k_2 : $\tau = 1/k_2$.

Trong thời gian đó, theo công thức Einstein – Smolukhovski, hạt có thể đi được một khoảng bằng $\sqrt{2D\tau}$. Tất cả các hạt O trong thời gian tạo sống của mình đều có thể đi đến bề mặt và bị phóng điện. Độ dầy của lớp này phải nhỏ hơn $\sqrt{2D\tau}$, một số hạt sẽ chuyển động song song với bề mặt, một số khác có thể chuyển động ra khỏi bề mặt. Do đó, không phải tất cả các hạt từ lớp $\sqrt{2D\tau}$ đều tới được bề mặt. Chiều dầy hiệu dụng của lớp phản ứng tính toán bằng $\sqrt{2D\tau}$:

$$\delta_p = \sqrt{2D\tau} = \sqrt{\frac{D \cdot K_p}{k_1}} \qquad (34.11)$$

trong đó $K_p = k_1/k_2$ – hằng số cân bằng của phản ứng hóa học. Thay δ_p từ công thức (34.11) vào phương trình (34.10) ta có :

$$i = zFk_1C_A^s \sqrt{\frac{D \cdot K_p}{k_1}} = zFC_A^s \sqrt{Dk_1K_p} \qquad (34.12)$$

Dòng trung bình chạy qua điện cực giọt thủy ngân bằng :

$$\bar{I} = zFC_a^s\bar{S} \sqrt{Dk_1K_p} \qquad (34.13)$$

trong đó $\bar{S}$ – diện tích trung bình của giọt trong thời gian sống của giọt :

$$\bar{S} = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} 8{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3} \cdot dt = 5{,}1 \cdot 10^{-3} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{2/3}$$

Có thể tính C_A^s theo phương trình Ilkovic :

$$\bar{I} = 6{,}29.10^{-3}\, zFD^{1/2}.m^{2/3}.\tau^{1/6}(C_A^o - C_A^s) = \bar{I}_d - 6{,}29.10^{-3}zFD^{1/2}.m^{2/3}.\tau^{1/6}.C_A^s$$

suy ra :

$$C_A^s = \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{6{,}29 \cdot 10^{-3} \cdot zFD^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}}$$

Đặt các biểu thức của $\bar{S}$ và C_A^s vào phương trình (34.13) ta được :

$$\bar{I} = \frac{0{,}81 \cdot \sqrt{k_1 \cdot K_p \cdot \tau} \cdot \bar{I}_d}{1 + 0{,}81\sqrt{k_1K_p\tau}} \qquad (34.14)$$

Nếu tốc độ phản ứng hóa học lớn $0{,}81\sqrt{k_1K_p\tau} \gg 1$ thì $\bar{I} \approx \bar{I}_d$.

Nếu tốc độ phản ứng hóa học ở $0{,}81\sqrt{k_1 K_p T} \ll 1$, thì quá trình do giai đoạn hóa học quyết định : $\bar{I} = 0{,}81\sqrt{k_1K_p\tau} \cdot \bar{I}_d$ (34.15)

Phương trình (34.15) được dùng để xác định hằng số tốc độ phản ứng hóa học đồng thể chậm, hay nói khác đi, tốc độ phản ứng hóa học trong thể tích dung dịch. k_1 nhận được bằng phương pháp cực phổ khá phù hợp với các phương pháp tính từ các biểu thức Bronsted và với các phương pháp điện di. Một số phản ứng không cho các kết quả phù hợp với nhau là do ảnh hưởng của điện trường của lớp điện kép và ảnh hưởng của vật liệu điện cực đến tốc độ các quá trình hóa học.

§35. Điện kết tinh kim loại

1. Điều kiện xuất hiện pha mới

Quá trình điện kết tinh kim loại phụ thuộc vào bản chất kim loại, dung môi và điều kiện kết tinh. Sau khi các ion kim loại đã chuyển tới bề mặt điện cực bằng khuếch tán, kim loại có thể kết tinh lên bề mặt điện cực bằng nhiều cách :

1) Ion kim loại có thể bị hấp phụ lên bề mặt điện cực : $M^{z+} \rightarrow M_{hp}^{z+}$. Sau đó M_{hp}^{z+} bị phóng điện để tạo thành nguyên tử kim loại : $M_{hp}^{z+} + ze \rightarrow M$

Các nguyên tử kim loại này liên hợp với nhau tạo thành các tinh thể rất nhỏ, chúng cũng có thể di chuyển trên bề mặt kim loại cho đến khi rơi vào mạng lưới tinh thể của kim loại ;

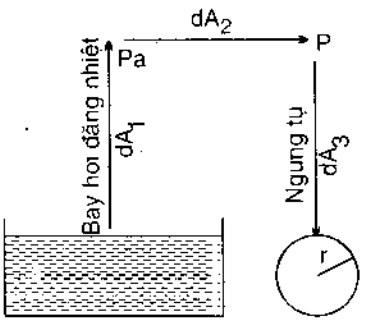
2) Ion kim loại bị hấp phụ lên bề mặt kim loại, sau đó di chuyển trên bề mặt điện cực đến một vị trí thuận lợi nhất về mặt thế năng rồi bị phóng điện và nằm luôn vào mạng lưới tinh thể.

3) Ion kim loại có thể vừa bị hấp phụ vừa bị thay đổi cấu trúc (bỏ lớp vỏ hiđrat làm giảm số phối trí trong phức...), sau đó lại biến đổi theo một trong hai cách trên ;

4) Ion kim loại có thể vừa bị hấp phụ vừa phóng điện rồi nguyên tử kim loại di chuyển trên bề mặt điện cực như trên.

Các nguyên tử kim loại vừa tạo thành sẽ kết hợp với nhau để tạo thành các tinh thể rất nhỏ : trên bề mặt điện cực đã xuất hiện một pha mới. Điều kiện để xuất hiện pha mới là dung dịch phải quá bão hòa. Khi xuất hiện pha mới, điều kiện cân bằng giữa hai pha được xác định bằng đẳng thức hóa thế của mỗi cấu tử trong cả hai pha. Hóa thế của các hạt trong pha mới (bong bóng, giọt hoặc tinh thể...) phải bằng hóa thế của các hạt ấy trong dung dịch bão hòa. Nhưng hóa thế của các hạt trong pha mới phụ thuộc vào kích thước của pha này. Nếu kích thước của pha giảm thì hóa thế của cấu tử trong pha mới tăng. Phần lớn các nguyên tử trong các tinh thể nhỏ còn nằm trên bề mặt còn liên kết lỏng lẻo với nhau và dễ bị hòa tan. Vì vậy, những tinh thể nhỏ không bền vững. Để tinh thể đang phát triển không bị hòa tan, kích thước của tinh thể phải vượt quá một đại lượng giới hạn, trong đó hóa thế của tinh thể nhỏ hơn hóa thế của chất tan ở môi trường xung quanh. Quá trình xuất hiện tinh thể bắt đầu từ lúc mầm có kích thước đủ lớn. Muốn đạt được kích thước này cần phải tiêu tốn một công. Công này càng nhỏ, nghĩa là mầm tinh thể càng khó xuất hiện nếu kích thước giới hạn của mầm càng nhỏ. Kích thước giới hạn giảm đi nếu hóa thế chất tan tăng lên, nghĩa là độ quá bão hòa của dung dịch tăng lên. Cấu tạo và hình dạng của mầm tinh thể phụ thuộc vào mối tương quan giữa tốc độ tạo mầm và tốc độ phát triển mầm. Nếu tốc độ tạo mầm tinh thể lớn hơn tốc độ phát triển mầm, ta nhận được kết tủa tinh thể nhỏ, mịn, ngược lại, nếu tốc độ phát triển mầm lớn hơn tốc độ tạo mầm, ta nhận được các tinh thể to, thô.

Ta nghiên cứu biểu thức toán học mô tả điều kiện xuất hiện pha mới từ trường hợp đơn giản nhất : tạo giọt chất lỏng từ thể hơi. Nếu có hệ hai pha tạo thành từ giọt chất lỏng và hơi, hơi có một áp suất nhất định ở nhiệt độ xác định nào đó. Về mặt nhiệt động, áp suất này được xác định bằng đẳng thức hóa thế của chất lỏng và hơi ; về mặt động học, áp suất này do đẳng thức giữa hai tốc độ ngược nhau – bay hơi và ngưng tụ – quyết định. Tốc độ bay hơi phụ thuộc vào bản chất chất lỏng và



Hình 35.1. Sơ đồ chuyển chất lỏng từ bề mặt phẳng sang bề mặt lồi.

vào mối liên kết giữa các phân tử chất lỏng với nhau và với bề mặt của nó. Tốc độ ngưng tụ hơi phụ thuộc vào áp suất hơi. Nếu các phân tử chất lỏng liên kết với bề mặt của nó càng ít bền vững thì xác suất bứt các phân tử càng lớn và tốc độ bay hơi càng lớn. Gọi P_s là áp suất cân bằng của hơi bão hòa trên mặt phẳng của chất lỏng. Áp suất P trên mặt lồi của giọt chất lỏng luôn luôn lớn hơn P_s. Ta tìm mối liên hệ giữa P_s, P và bán kính giọt r. Giả dụ ta chuyển chất lỏng từ một chậu nước sang phía giọt nước theo cách sau : Cho nước bay hơi đẳng nhiệt rồi ngưng tụ hơi lên giọt chất lỏng có bán kính r (hình 35.1).

Để làm bay hơi dn phân tử chất lỏng cần thực hiện một công :

$$dA_1 = -dnP_s \cdot V = -dnRT$$

trong đó V – thể tích hơi ở P_s. Sau đó, cần nén hơi từ áp suất P_s tới P. Công nén đẳng nhiệt bằng :

$$dA_2 = -dnRT\ln \frac{P}{P_s}$$

Cuối cùng, cần phải thực hiện một công ngưng tụ hơi :

$$dA_3 = dn\ PV' = dn\ RT$$

trong đó V' – thể tích hơi ở P. Công chuyển dn mol chất lỏng từ chậu (bề mặt phẳng) sang giọt chất lỏng bằng tổng cả ba công trên :

$$dA = dA_1 + dA_2 + dA_3$$

Vì $dA_1 = -dA_3$ nên $dA = dA_2 = -dnRT\ln \frac{P}{P_s}$ (35.1)

Nếu chuyển dn mol chất lỏng trực tiếp từ bề mặt phẳng thành giọt chất lỏng, công chuyển phải bằng công làm tăng bề mặt giọt σdS, trong đó σ là sức căng bề mặt ; dS – phần bề mặt vừa được tăng lên. Nếu giọt có dạng hình cầu thì diện tích hình cầu bằng : $S = 4\pi r^2$ và $dS = 8\pi r dr$, suy ra :

$$dA = -\sigma . 8\pi r dr \qquad (35.2)$$

Công ở biểu thức (35.1) và (35.2) là một, nên :

$$-dnRT\ln \frac{P}{P_s} = -\sigma . 8\pi r dr \qquad (35.3)$$

Nếu phân tử lượng của chất lỏng là M, có tỉ trọng ρ thì thể tích phân tử V bằng : $V = M/\rho$. Thể tích giọt tăng lên dV do chuyển dn mol chất sang :

$$dV = \frac{M}{\rho} \cdot dn \text{ hoặc } dn = \frac{\rho \cdot dV}{M} \qquad (35.4)$$

nhưng thể tích hình cầu bằng :

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \text{ nên } dV = 4\pi r^2 dr \qquad (35.5)$$

Thay dV từ biểu thức (35.5) vào biểu thức (35.4) ta được :

$$dn = \frac{\rho}{M} \cdot 4\pi r^2 dr \qquad (35.6)$$

Thay dn từ phương trình (35.6) vào biểu thức (35.3) ta được :

$$RT\ln\frac{P}{P_s} = \frac{2\sigma \cdot M}{\rho r} = \frac{2\sigma \cdot V}{r} \qquad (35.7)$$

Phương trình (35.7) là phương trình Kelvin - Thomson.

Ta tìm công cần tiêu tốn để chuyển từ dạng hơi quá bão hòa thành giọt chất lỏng trong điều kiện đẳng nhiệt. Công này bằng biến thiên thế năng khi chuyển n mol cần để tạo giọt hình cầu từ hơi quá bão hòa có áp suất P. Trong điều kiện cân bằng, đẳng thức hóa thế giữa chất ở trạng thái hơi và chất ở trạng thái lỏng được thực hiện : $\mu_l = \mu_h$

trong đó μ_l là hóa thế của chất ở trạng thái lỏng và $\mu_h = \mu_o + RT\ln P_s$ là hóa thế ở trạng thái hơi có áp suất bão hòa P_s. Hóa thế của hơi quá bão hòa $\mu'_h = \mu_o + RT\ln P$. Năng lượng cần để chuyển một mol hơi quá bão hòa sang trạng thái bão hòa bằng :

$$\mu'_h - \mu_h = RT\ln\frac{P}{P_s}$$

Hiệu hóa thế này bằng công chuyển một mol hơi bão hòa sang trạng thái lỏng. Công cần để chuyển n mol hơi bão hòa sang trạng thái lỏng bằng :

$$A_1 = n(\mu'_h - \mu_h) = nRT\ln\frac{P}{P_s}$$

Vì $P > P_s$ nên $A_1 > 0$.

Công A_2 cần để thắng sức căng bề mặt σ để tạo thành bề mặt có diện tích S bằng :

$$A_2 = \sigma \cdot S$$

Công chung cần để tạo giọt :

$$A = A_2 - A_1 = \sigma \cdot S - nRT\ln\frac{P}{P_s} \qquad (35.8)$$

Nếu V là thể tích phân tử của chất lỏng thì thể tích giọt hình cầu do n phân tử tạo thành bằng :

$$nV = \frac{4}{3}\pi r^3 \text{ suy ra } n = \frac{4}{3V}\pi r^3 \qquad (35.9)$$

Thay $S = 4\pi r^2$ và n từ công thức (35.9) vào phương trình (35.8) ta được :

$$A = \sigma \cdot 4\pi r^2 - \frac{4\pi r^3}{3V} \cdot RT\ln\frac{P}{P_s} = \sigma \cdot 4\pi r^2 - \frac{4\pi r^3}{3v} \cdot \frac{2\sigma \cdot v}{r} = \frac{1}{3}\sigma \cdot 4\pi r^2 = \frac{1}{3}\sigma \cdot S \qquad (35.10)$$

Từ biểu thức (35.10) ta thấy công tạo giọt từ hơi quá bão hòa bằng 1/3 công tạo bề mặt giọt. Thay r từ phương trình (35.7) vào công thức (35.10) ta được :

$$A = \frac{16\pi\sigma^3 V^2}{3R^2T^2\left(\ln\frac{P}{P_s}\right)^2} \qquad (35.11)$$

Từ phương trình (35.11) suy ra rằng, công tạo mầm giảm khi độ quá bão hòa $\frac{P}{P_s}$ tăng. Người ta cũng có thể biểu diễn công tạo giọt qua nồng độ dung dịch C và nồng độ quá bão hòa C_s. Thay tỉ số P/P_s bằng C/C_s, ta được :

$$A = \frac{16\pi\sigma^3 V^2}{3R^2T^2\left(\ln\frac{C}{C_s}\right)^2} = \frac{16\pi\sigma^3 V^2}{3\left(\ln\frac{2\sigma V}{h}\right)^2} \qquad (35.11a)$$

Từ cơ học thống kê ta biết rằng, công tạo giọt A và xác suất tạo giọt W có mối liên hệ sau đây :

$$W = B.\exp\left(-\frac{A}{RT}\right) \qquad (35.12)$$

Trong đó B - hệ số tỉ lệ. Công thức (35.12) cho thấy : độ bão hòa càng lớn, công A sẽ càng nhỏ và xác suất tạo mầm càng lớn.

2. Sự tạo mầm tinh thể

Khi nghiên cứu hiện tượng tạo mầm và phát triển mầm tinh thể ta không thể nói về "bán kính" của các tinh thể vì chúng không có dạng hình cầu. Ở đây, phải sử dụng quy luật H.Wulf mô tả mối liên hệ giữa sức căng bề mặt σ và chiều cao h của nó :

$$\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} \approx \cdots = \frac{\sigma_i}{h_i} \qquad (35.13)$$

Để sử dụng phương trình Kelvin (35.7) đối với mầm tinh thể, cần thay $\frac{\sigma}{r}$ bằng $\frac{\sigma}{h}$, tỉ số $\frac{P}{P_s}$ được thay bằng $\frac{C}{C_s}$, phương trình Kelvin có dạng :

$$RT\ln\frac{C}{C_s} = \frac{2\sigma_i}{h_i} \qquad (35.14)$$

Việc tạo mầm mới cần một quá thế bổ sung liên hệ với quá thế bão hòa của dung dịch :

$$zF\eta = \mu - \mu_s = RT\ln\frac{C}{C_s} = \frac{2\sigma_i V}{h_i} \qquad (35.15)$$

Quá thế η này tương tự quá thế tạo bọt khí trong phản ứng giải phóng hiđro, ở đó, giai đoạn tạo pha mới không đóng vai trò quan trọng lắm vì giai đoạn phóng điện được đặc trưng bằng dòng trao đổi rất nhỏ và là giai đoạn xác định tốc độ của cả quá trình. Nhưng khi khử kim loại, dòng trao đổi lại rất lớn, do đó, giai đoạn tạo pha

mới đóng một vai trò khá quan trọng trong việc xác định quá thế của quá trình. Tốc độ khử cation kim loại và công A tạo mầm tinh thể liên hệ với nhau theo công thức :

$$i = k \cdot \exp\left(-\frac{A}{RT}\right) \tag{35.16}$$

Thay giá trị của A từ công thức (35.11) vào công thức (35.16) rồi lấy logarit cả hai vế ta được :

$$\log i = \text{const} - \frac{k_1}{\eta^2} \tag{35.17}$$

trong đó

$$k_1 = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\sigma^3 V^2}{z^2 F^2 RT}$$

Từ công thức (35.17) ta thấy, để mầm phát triển theo ba chiều xảy ra chậm thì tốc độ phát triển mầm phải tăng nếu quá thế tạo mầm tăng. Nhưng theo quy tắc Wulf, mầm không thể phát triển cao quá, bao giờ mầm cũng phải phát triển sao cho tỉ số giữa sức căng bề mặt và chiều cao mầm $\frac{\sigma}{h}$ là không đổi. Vì lẽ đó, công thức phát triển mầm ba chiều của Erdey-Gruz (35.17) không phù hợp lắm với thực nghiệm. Sự tạo mầm hai chiều phù hợp với thực nghiệm hơn. Để mô tả tính chất của mầm hai chiều người ta đưa vào khái niệm sức căng bờ ρ. Sức căng bờ đặc trưng cho công làm tăng chu vi mầm lên 1cm. Công thức Thomson đối với mầm hai chiều có bán kính r có dạng :

$$RT \ln \frac{C}{C_s} = \frac{\rho \cdot S_M}{r} \tag{35.18}$$

trong đó S_M - bề mặt phân tử (diện tích một mol chất phân bố ở dạng đơn lớp). Từ phương trình (35.18) suy ra :

$$r = \frac{\rho \cdot S_M}{RT \ln \frac{C}{C_s}} = \frac{\rho \cdot S_M}{zF\eta} \tag{35.19}$$

Công tạo mầm hai chiều bằng :

$$A = \frac{1}{2}\rho \cdot l = \frac{1}{2}\rho \cdot 4\pi r = \frac{\pi \rho^2 S_M}{zF\eta} \tag{35.20}$$

Thay trị số A từ công thức (35.20) vào phương trình (35.16) rồi lấy logarit cả hai vế ta được :

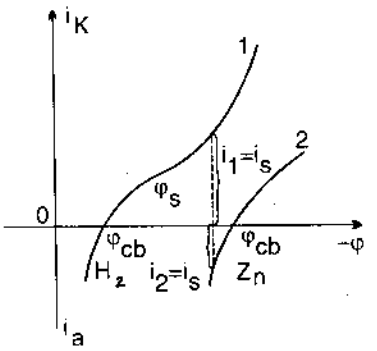
$$\log i = \text{const} - \frac{k_2}{\eta} \tag{35.21}$$

k_2 là hằng số.

Việc ứng dụng thực tế của điện kết tinh kim loại - kĩ thuật đúc điện - đã được B. S. Jakobi đề xuất từ năm 1837. Có thể điều chỉnh tính chất của lớp mạ nếu ta thêm các chất hữu cơ vào dung dịch, khi có mặt một vài chất hữu cơ, tốc độ điện kết tinh của nhiều kim loại không phụ thuộc vào thế trong vùng chất hữu cơ hấp phụ. Các chất hữu cơ hấp phụ ưu tiên vào các chỗ lồi.

§36. Sự tự hòa tan kim loại

Thông thường, trên bề mặt điện cực thường xảy ra nhiều quá trình điện cực độc lập. Điện cực trong trường hợp này được gọi là đa điện cực, còn các phản ứng song song được gọi là các phản ứng kèm nhau. Các phản ứng điện hóa này quan sát được khi hòa tan kim loại (thường gọi là ăn mòn kim loại). Ăn mòn kim loại là sự phá hủy kim loại do tương tác hóa học (hoặc điện hóa học) với môi trường xung quanh. Môi trường xung quanh thường là dung dịch chất điện li. Do đó, quá trình ăn mòn là một quá trình điện hóa điển hình. Dạng ăn mòn kim loại phổ biến nhất là dạng ăn mòn khí quyển. Đó là dạng ăn mòn trong màng mỏng chất điện li do các chất này hấp phụ, ngưng tụ hoặc rơi trực tiếp lên bề mặt kim loại và do các khí hòa tan trong màng mỏng ngưng tụ này (O_2, SO_2, NO_2, NaCl...). Ăn mòn kim loại là một phản ứng điện hóa được đặc biệt lưu tâm vì việc chống ăn mòn kim loại là một nhiệm vụ cấp bách đặt ra trước mắt các nhà điện hóa học và các nhà luyện kim. Hàng năm, thế giới mất đi hàng trăm triệu tấn kim loại, trị giá hàng trăm triệu tỉ đô la do kim loại bị ăn mòn. Ta nghiên cứu cơ sở lí thuyết điện hóa của sự ăn mòn bằng hiện tượng hòa tan kẽm trong axit. Kẽm hòa tan trong HCl theo phản ứng :



Hình 36.1. Các đường cong phân cực phóng điện và ion hóa kẽm (2) và hiđro (1)

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$$

Quá trình này xảy ra theo cơ chế điện hóa, bao gồm các phản ứng điện hóa sau đây :

$$H_3O^+ + e \underset{\overleftarrow{i_1}}{\overset{\overrightarrow{i_1}}{\rightleftharpoons}} \frac{1}{2}H_2 + H_2O \qquad (I)$$

$$Zn^{2+} + 2e \underset{\overleftarrow{i_2}}{\overset{\overrightarrow{i_2}}{\rightleftharpoons}} Zn \qquad (II)$$

Các đường cong phân cực tương ứng với các phản ứng (I) và (II) biểu diễn trên hình 36.1. Thế cân bằng của điện cực kẽm trong dung dịch muối kẽm ${}_{Zn}\varphi_{cb}$ âm hơn thế điện cực hiđro cân bằng ${}_{H_2}\varphi_{cb}$. Giả dụ rằng, điện cực kẽm ngâm vào dung dịch muối $ZnCl_2$, có thế ${}_{Zn}\varphi_{cb}$. Khi thêm HCl vào dung dịch $ZnCl_2$, trên bề mặt kẽm bắt đầu giải phóng hiđro làm thế điện cực chuyển về phía anốt. Vì vậy, tốc độ giải phóng hiđrô giảm, còn tốc độ hòa tan kẽm tăng. Đến khi dòng catốt giải phóng hiđro bằng dòng anốt hòa tan kẽm : $i_1 = -i_2$. Thế tại đó có $i_1 = -i_2$ được gọi là thế ổn định φ_s :

$$i_1 = -i_2 = i_s \qquad (36.1)$$

i_s là tốc độ hòa tan kim loại. Vì $i_1 = \overrightarrow{i_1} - \overleftarrow{i_1}$, còn $-i_2 = \overleftarrow{i_2} - \overrightarrow{i_2}$ nên :

$$\overrightarrow{i_1} + \overrightarrow{i_2} = \overleftarrow{i_1} + \overleftarrow{i_2}$$

Một cách tổng quát :

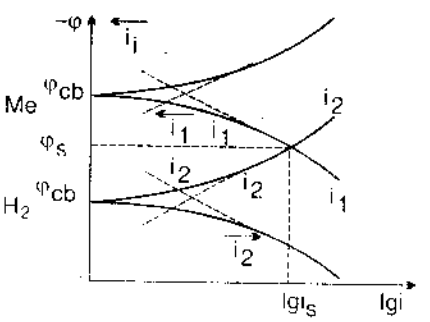
$$\sum_k \overrightarrow{i_k} = \sum_k \overleftarrow{i_k} \qquad (36.2)$$

Từ biểu thức (36.2) ta thấy : ở điều kiện ổn định tổng tốc độ các quá trình catốt bằng tổng tốc độ các quá trình anốt. Giữa thế ổn định và thế cân bằng có những sự khác nhau sau đây :

1) Thế cân bằng tương ứng với đẳng thức tốc độ phản ứng của dạng khử và dạng oxi hóa của cùng một chất, còn thế ổn định tương ứng với đẳng thức các tốc độ chung của các phản ứng catốt và anốt đối với một vài hệ khác nhau.

2) Ở thế cân bằng, thành phần pha không đổi. Ở thế ổn định, thành phần hóa học của hệ thay đổi dần. Chẳng hạn khi hòa tan kẽm, nồng độ ion kẽm trong dung dịch tăng, nồng độ ion hidro giảm.

3) Thế cân bằng không phụ thuộc vào trạng thái bề mặt điện cực, còn thế ổn định lại phụ thuộc vào trạng thái bề mặt điện cực.



Hình 36.2. Sự phụ thuộc của các tốc độ phản ứng phóng điện và ion hóa hidro (i_2 i_2) và kim loại (i_1 i_1) và tốc độ chung giải phóng hidro i_2 và hòa tan kim loại i_1.

Để xác định thế ổn định và dòng tự hòa tan ta cần biểu diễn các đường phân cực ở các tọa độ bán logarit (hình 36.2)

Giao điểm của các đường phân cực tương ứng với tốc độ hòa tan kim loại ($-i_1$) và giải phóng hidro i_2 là log i_s và φ_s. Do cấu trúc bề mặt kim loại không đồng nhất, trên các khu khác nhau của bề mặt có giá trị thế điện cực khác nhau. Vì thế, cần phải coi bề mặt bị ăn mòn như một hệ gồm nhiều điện cực. Phản ứng ăn mòn xảy ra trên các khu có thế âm hơn ; ở những khu có thế dương hơn phản ứng ăn mòn không xảy ra. Ở những khu này, xảy ra các phản ứng phóng điện. Các khu có thế điện cực âm hơn được gọi là khu anốt, các khu có thế điện cực dương hơn là các khu catốt. Khi nghiên cứu hiện tượng tự hòa tan kim loại cần chú ý đến phản ứng khử các chất oxi hóa khác có trong dung dịch (như O_2, HNO_3 v.v.). Quan trọng nhất và phổ biến nhất là sự tự hòa tan có mặt oxi hòa tan mà ta thường gọi là sự ăn mòn có hiện tượng khử phân cực oxi. Trong các dung dịch axit bão hòa oxi xảy ra phản ứng chung :

$$O_2 + 4e + 4H^+ \underset{\overleftarrow{i_3}}{\overset{\overrightarrow{i_3}}{\rightleftharpoons}} 2H_2O$$

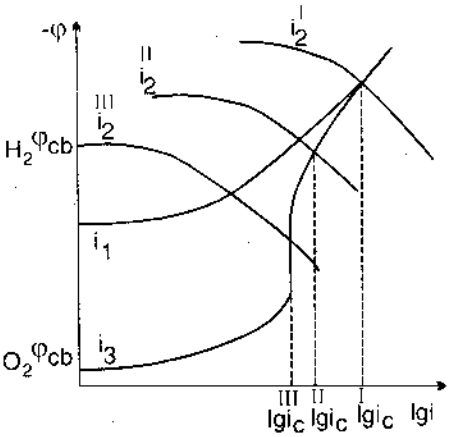
Nếu bỏ qua $\overleftarrow{i_1}$, $\overrightarrow{i_2}$ và $\overleftarrow{i_3}$, biểu thức (36.2) có dạng :

$$\overrightarrow{i_1} + \overrightarrow{i_3} = \overleftarrow{i_2}$$

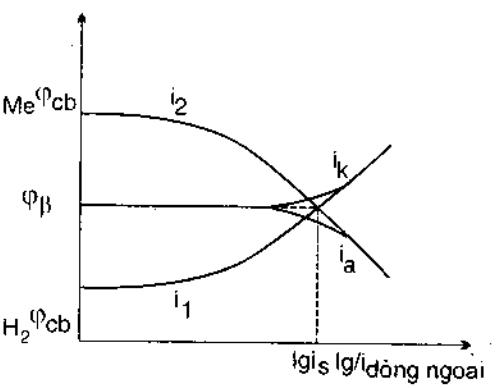
Bởi vậy, có thể tính thế ổn định và dòng tự hòa tan theo tọa độ giao điểm đường :

$$\varphi - \log(\overrightarrow{i_1} + \overrightarrow{i_3}) \text{ và } \varphi - \log\overleftarrow{i}$$

Trên hình 36.3 biểu diễn sự hòa tan kim loại do có oxi hòa tan trong môi trường axit. Vì ôxi hòa tan ít trong dung dịch nên ta thấy xuất hiện một khu dòng khuếch tán giới hạn trên đường cong phân cực khử oxi (i_3). Đại lượng dòng ăn mòn i_s do bản



Hình 36.3. Đường cong phân cực hòa tan anốt kim loại (i_2^I , i_2^{II} , i_3^{III}) giải phóng hiđro (i_1) và khử oxi (i_3)



Hình 36.4. Các đường cong phân cực catốt (i_c) và anốt (i_a) của điện cực.

chất kim loại (nghĩa là do vị trí đường $\varphi - \log i_2$) quyết định. Chẳng hạn, đối với kim loại I chỉ có phản ứng giải phóng hiđrô và hòa tan kim loại ; đối với kim loại II phản ứng giải phóng oxi và giải phóng hiđro xảy ra đồng thời làm cho kim loại bị ăn mòn ; đối với kim loại III, quá trình ăn mòn kim loại chủ yếu là do oxi hòa tan trong dung dịch. Khi có mặt oxi, các kim loại có thế dương hơn thế hiđro cân bằng vẫn có thể bị ăn mòn, thí dụ như đồng vì $_{O_2}\varphi_{cb} > {}_{M}\varphi_{cb} > {}_{H_2}\varphi_{cb}$. Trong dung dịch axít nitric ta cũng quan sát được lượng tương tự. Oxi không khí cũng như nhiều chất có khả năng ăn mòn khác có trong khí quyển (đặc biệt là SO_2, các oxít nitơ...) đóng vai trò quan trọng trong quá trình ăn mòn khí quyển. Ngoài bản chất kim loại, thành phần dung dịch cũng ảnh hưởng đến sự phân bố các đường cong phân cực. Sự có mặt các ion hấp phụ làm ảnh hưởng đến thế Ψ_1, do đó, làm thay đổi tốc độ các quá trình catốt và anốt ; điều đó làm thay đổi thế ổn định và dòng ăn mòn kim loại. Trong nhiều trường hợp, các ion của dung dịch hấp phụ bền vững trên bề mặt kim loại cũng bị mất từng phần (hoặc hoàn toàn) điện tích. Khi chuyển điện tích ion, bản chất bề mặt cũng thay đổi do ảnh hưởng đến năng lượng hấp phụ chất tham gia (hoặc tạo thành) trong quá trình điện cực. Nếu bây giờ ta dùng dòng điện ngoài truyền vào điện cực có các phản ứng kèm nhau thì điều kiện (36.2) sẽ bị phá hủy. Khi cho dòng catốt thì :

$$i_c = i = \sum_j \overrightarrow{i_j} - \sum_j \overleftarrow{i_j} \qquad (36.3)$$

còn khi cho dòng anốt :

$$i_a = -i = \sum_j \overleftarrow{i_j} - \sum_j \overrightarrow{i_j} \qquad (36.4)$$

Giả dụ rằng, trong hệ xảy ra hai phản ứng điện hóa kèm nhau : phản ứng hòa tan kim loại và phản ứng giải phóng hiđro. Đường cong phân cực của chúng là i_1 và i_2 (hình 36.4). Theo biểu thức (36.3) và (36.4) ta có :

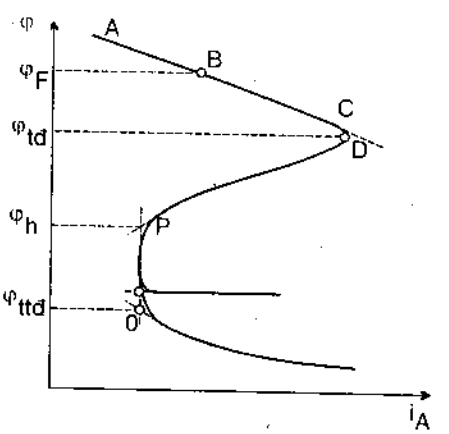
$$i_c = i_1 - i_2 = (\overrightarrow{i_1} - \overleftarrow{i_1}) - (\overleftarrow{i_2} - \overrightarrow{i_2}) \cong \overrightarrow{i_1} - \overleftarrow{i_2} \qquad (36.5)$$

$$i_a = i_2 - i_1 = (\overleftarrow{i_2} - \overrightarrow{i_2}) - (\overrightarrow{i_1} - \overleftarrow{i_1}) \approx \overleftarrow{i_2} - \overrightarrow{i_1} \qquad (36.6)$$

Vì $\overleftarrow{i_1}$ và $\overrightarrow{i_2}$ có thể bỏ qua. Càng cách xa φ_s về phía catốt : $i_c \simeq \overrightarrow{i_1}$, về phía anốt : $i_a \simeq \overleftarrow{i_2}$. Ở thế ổn định $i_c = i_a = 0$. Từ hình 36.4 ta thấy rằng, để xác định dòng tự hòa tan kim loại cần phải ngoại suy các khu Tafel của đường catốt và anốt đến khi gặp đường nằm ngang $\varphi = \varphi_s$. Khi phân cực catốt, tốc độ giải phóng hiđrô tăng còn tốc độ hòa tan kim loại giảm. Bởi vậy, có thể bảo vệ kim loại không bị ăn mòn bằng cách phân cực catốt điện cực. Hiện tượng này được gọi là hiệu ứng bảo vệ. Có thể phân cực catốt bằng dòng ngoài hoặc bằng cách nối kim loại được bảo vệ với một kim loại khác (protectơ) có thế cân bằng âm hơn. Thường dùng kẽm hoặc magiê làm protectơ. Nếu chuyển thế điện cực về phía catốt, tốc độ hòa tan kim loại tăng chung. Nhưng tốc độ hòa tan kim loại do giải phóng hiđrô, nghĩa là tốc độ hòa tan sẽ giảm do tốc độ giải phóng hiđrô giảm.

§37. Thụ động hóa kim loại

Như các mục trên đã nghiên cứu, sự phóng điện các ion kim loại xảy ra càng nhanh nếu thế điện cực càng chuyển về phía âm hơn ; ngược lại, sự hòa tan kim loại càng nhanh nếu thế điện cực càng chuyển về phía dương. Nhưng trong nhiều trường hợp, sự phân cực anốt lại làm tốc độ ăn mòn kim loại giảm. Thí dụ, cho sắt hòa tan trong HNO_3. Nếu tăng thế anốt lên, sắt chỉ bị hòa tan trong một thời gian ngắn, sau đó không bị ăn mòn nữa : sắt bị thụ động. Sự chuyển kim loại từ trạng thái hoạt động (ăn mòn) sang trạng thái thụ động được gọi là sự thụ động hóa kim loại. Ngược lại, sự chuyển kim loại từ trạng thái thụ động sang trạng thái hoạt động được gọi là sự hoạt hóa kim loại hay sự khử thụ động kim loại.



Hình 37.1. Đường cong phân cực potentiostat.

Có nhiều thuyết giải thích cơ chế thụ động hóa. Faradây cho rằng oxi đóng một vai trò quan trọng trong quá trình thụ động. Theo thuyết màng hấp phụ, nguyên nhân thụ động hóa là do tạo màng hiđroxit hoặc oxít hấp phụ dày đặc trên bề mặt điện cực, thí dụ :

$$M + nH_2O \rightarrow MO_n + 2nH^+ + 2ne$$

hoặc : $$M + (n + m)\ H_2O \rightarrow MO_n \cdot mH_2O + 2nH^+ + 2ne$$

Màng muối tạo thành trong quá trình hòa tan kim loại cũng có thể tạo nên sự thụ động. Theo thuyết hấp phụ điện hóa, nguyên nhân thụ động là do sự xuất hiện một đơn lớp oxi hấp phụ (B. M. Erschler, B. N. Kabanov...). Oxi hấp phụ làm thay đổi trạng thái năng lượng của các nguyên tử bề mặt che lấp các trung tâm hoạt động hòa tan kim loại và làm thay đổi cấu trúc lớp điện kép. Bởi vậy, để hiểu cơ chế thụ động

hóa cần nghiên cứu các quy luật tạo lớp oxít, sự phát triển và tính chất của lớp này. Đường cong phân cực khi thụ động hóa kim loại biểu diễn trên hình 37.1. Đoạn $\varphi_A^o ABC$ tương ứng với trạng thái hòa tan anốt kim loại theo phản ứng :

$$M + H_2O \rightarrow M^{z+} \cdot H_2O + ze$$

Tốc độ ăn mòn kim loại của phản ứng này bằng :

$$i = zFC_M \cdot \exp\left[-\frac{\alpha F}{RT}(\varphi - \Psi_1)\right]$$

C_M – const ; Ψ_1 = const đối với một dung dịch nhất định. Ta có

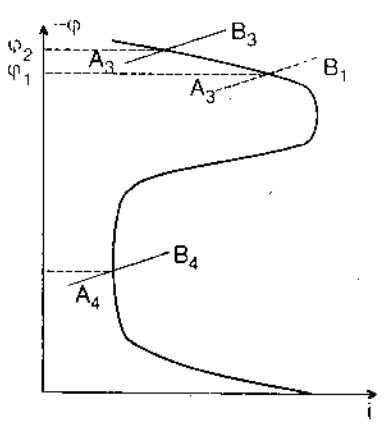
$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{\alpha F} \ln i$$

Tương ứng với phương trình này, ta thấy đoạn $\varphi_A^o ABC$ có dạng đường logarit. Điểm B bắt đầu xuất hiện quá trình tạo màng oxít hấp phụ hóa học theo phản ứng :

$$x\ M + y\ H_2O \rightarrow M_xO_y + 2y\ H^+ + xe$$

Bắt đầu từ điểm B, quá trình anốt bị kìm hãm có thể do các nguyên nhân sau : 1) do phân cực nồng độ ; 2) do quá thế của phản ứng ăn mòn kim loại ; 3) do phản ứng tạo màng oxit hấp phụ. Chính vì vậy, đường cong phân cực chung lệch khỏi dạng logarit. Nếu thế điện cực càng chuyển về dương, từ điểm B này trở đi tốc độ tạo màng oxit hấp phụ càng ngày càng lớn lên còn tốc độ hòa tan kim loại càng ngày càng nhỏ đi. Tới điểm D tương ứng với thế thụ động, tốc độ hòa tan kim loại bằng tốc độ tạo màng oxit sẽ lớn hơn tốc độ hòa tan kim loại. Trên bề mặt kim loại xuất hiện một lớp oxit hấp phụ bảo vệ kim loại không cho kim loại hòa tan : ta được dòng thụ động i_{td}. Sự hình thành màng thụ động coi như hoàn thành ở điểm P tương ứng với thế thụ động hoàn toàn φ_h khi mà bề mặt điện cực đã bị che phủ một lớp ôxít hấp phụ hóa học dày đặc. Từ điểm P trở đi, tốc độ quá trình anốt trên điện cực phụ thuộc rất ít vào thế. Đến điểm O, dòng bắt đầu tăng lên do quá trình giải phóng oxi theo phản ứng :

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$$



Hình 37.2. Sơ đồ giải thích các phương pháp bảo vệ kim loại chống ăn mòn.

Sau khi đạt được thế giải phóng oxi, đường cong phân cực trên khu OS lại có dạng logarit do quá thế giải phóng oxi ở mặt ngoài của màng quyết. Khu này là khu quá thụ động. Một trong những phương pháp bảo vệ chống ăn mòn kim loại phổ biến nhất là phương pháp phân cực catốt kim loại. Từ hình 37.2, ta thấy rằng : khi làm lệch thế của kim loại từ thế ổn định về phía âm, tốc độ hòa tan anốt kim loại giảm nhưng tốc độ giải phóng hiđrô tăng : sự phân cực catốt làm giảm tốc độ ăn mòn kim loại. Ta có thể phân cực catốt bằng dòng ngoài. Phương pháp này được gọi là sự bảo vệ catốt. Ta cũng có thể nối kim loại cần bảo vệ với một kim loại khác có thế âm hơn (được gọi là protecto). Thường dùng

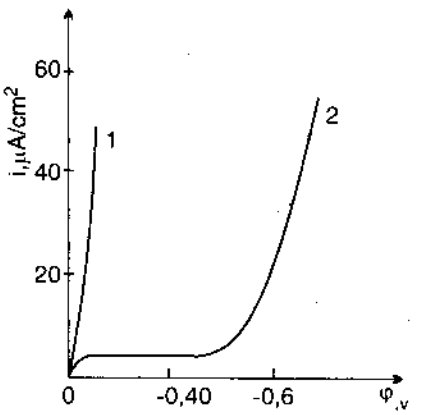
Al hoặc Mg làm protectơ. Từ hình 37.2, nếu ta giả dụ thế chuyển từ φ_1 (đường A_1B_1) về thế φ_2 (đường A_3B_3), tốc độ ăn mòn giảm đi. Đó là sự bảo vệ catốt. Mặt khác, ta cũng có thể phân cực anốt làm thế chung chuyển về phía dương từ A_1B_1 sang đường A_4B_4, kim loại bị thụ động hóa (bảo vệ anốt). Việc chuyển kim loại sang trạng thái thụ động có thể tiến hành bằng cách cho chất ôxi hóa vào dung dịch. Ngoài ra, người ta còn ứng dụng các chất ức chế mà tác dụng của nó ta sẽ nghiên cứu ở mục dưới. Người ta còn tìm cách ngăn cách kim loại với môi trường ăn mòn, thí dụ, sơn phủ, mạ...

§38. Ảnh hưởng của sự hấp phụ chất hữu cơ đến động học các quá trình điện cực

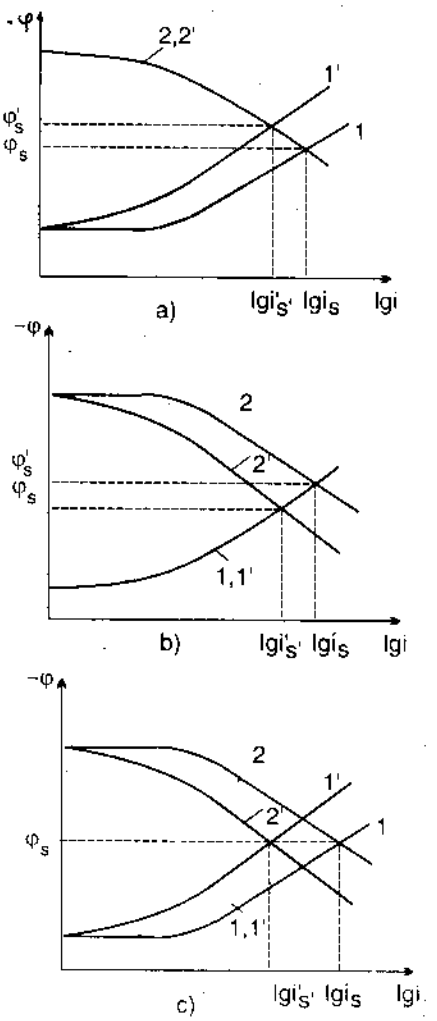
Sự hấp phụ các chất hữu cơ kìm hãm quá trình điện cực, nghĩa là chất hữu cơ đóng vai trò chất ức chế. Khi có mặt chất hữu cơ, trên đường cong phân cực $i - \varphi$ của quá trình điện kết tinh kim loại xuất hiện một miền dòng không đổi giống như dòng khuếch tán giới hạn i_d, nhưng có giá trị nhỏ hơn dòng i_d. Đến một thế nào đó dòng lại tăng theo thế. (hình 38.1). Hiện tượng này được gọi là hiệu ứng Loshkarev.

So sánh đường cong phân cực này với đường cong điện mao dẫn và đường cong điện dung ta thấy miền nằm ngang của đường cong phân cực hoàn toàn trùng với miền hấp phụ của đường điện mao dẫn và đường điện dung, chứng tỏ rằng, miền nằm ngang của đường $i - \varphi$ là miền hấp phụ chất hữu cơ. Muốn kết tinh, các ion phải chui lọt qua màng chất hữu cơ.

Việc sử dụng chất hữu cơ để bảo vệ kim loại dựa trên cơ sở chất hữu cơ kìm hãm các quá trình giải phóng hiđro hoặc hòa tan anốt kim loại (hình 38.2). Nếu chất hữu cơ chỉ làm tăng quá thế



Hình 38.1. Đường cong phân cực điện kết tinh thiếc trong $SnSO_4$ 0,25 N (1) và khi có diphênylamin 0,005 M (2)



Hình 38.2. Tác dụng của các chất ức chế catốt (a), anốt (b) và hỗn hống (c) :
1,1 – giải phóng hiđro
2,2' – hòa tan anốt kim loại ;
1',2' – khi có chất ức chế.

giải phóng hiđro (chất ức chế catốt) thì tốc độ tự hòa tan kim loại giảm, thế ổn định lệch về phía âm (hình 38.2a).

Nếu các khu anốt của đường cong phân cực khi có và không có chất hữu cơ đều trùng nhau, chất ức chế chỉ tác dụng đến quá trình hòa tan anốt kim loại (chất ức chế anốt) thì dòng tự hòa tan kim loại cũng giảm nhưng thế ổn định lệch về phía dương (hình 38.2b). Nếu chất hữu cơ tác động đồng thời đến quá trình anốt và catốt (chất ức chế hỗn hợp) thì hiệu ứng ức chế mạnh nhất và dòng tự hòa tan kim loại giảm mạnh (hình 38.2c). Do đó, để chống ăn mòn kim loại cần tìm chất ức chế thích hợp. Việc chọn chất ức chế chống ăn mòn kim loại phải dựa vào tương quan của thế ổn định và điểm điện - tích - không. Nếu φ_s âm hơn điểm điện tích không thì ở φ_s bề mặt tích điện âm, các chất hữu cơ kiểu cation hấp phụ rất tốt trên bề mặt kim loại này. Nếu $-\varphi_s$ dương hơn điểm điện tích không, ở thế ổn định này bề mặt hấp phụ các anion hữu cơ. Nguyên nhân ức chế quá trình điện cực của chất hữu cơ như sau : 1) Khi hấp phụ các chất hữu cơ, một phần bề mặt bị che phủ ; trên những khu bị chất hữu cơ che lấp, phản ứng điện hóa không xảy ra hoặc xảy ra rất nhỏ ; 2) Khi hấp phụ các chất hữu cơ điện tích bề mặt bị thay đổi làm thế Ψ_1 thay đổi. Sự hấp phụ chất hữu cơ có thể xúc tiến các quá trình điện cực, chẳng hạn phản ứng khử anion ở bề mặt tích điện âm được xúc tiến khi có mặt các cation tetraalkylamoni.

§39. Một vài vấn đề điện hóa học hiện đại

Điện hóa học hiện nay được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực. Trong lĩnh vực hóa học, điện hóa học cung cấp cho các nhà hóa học phân tích các phương pháp phân tích cực nhanh, chính xác như các phương pháp phân tích cực phổ (cực phổ thường, cực phổ vi phân, cực phổ xoay chiều, cực phổ dao động, cực phổ xung...), phương pháp chuẩn độ đo độ dẫn, phương pháp chuẩn độ điện thế, phương pháp chuẩn độ đo ampe, phương pháp điện lượng, phương pháp thế - thời (chronopotentiométrie). Điện hóa học còn được dùng để sản xuất các hóa chất trong công nghiệp hóa học như các phương pháp điện phân xút, clo, hipoclorit, clorat, axit cloric, axit pecloric ; các phương pháp điện khử và điện oxi hóa để tổng hợp các hợp chất hữu cơ. Trong lĩnh vực luyện kim, điện hóa học đóng một vai trò quan trọng để sản xuất các kim loại mầu và kim loại nặng như đồng, bitmut, antimon, thiếc, chì, niken, côban, cađimi, kẽm. Nó cũng được dùng để nhận các kim loại quí và phân tán. Ngoài ra, điện hóa học còn được các nhà luyện kim sử dụng để làm sạch kim loại. Nhưng ứng dụng rộng rãi hơn cả trong lĩnh vực này là mạ điện. Có thể nói không một kim loại nào (trừ một vài kim loại quý) là không được mạ một lớp kim loại khác. Để bảo vệ kim loại, một vấn đề nổi lên hàng đầu là phải nghiên cứu xem nó bị ăn mòn như thế nào, trên cơ sở đó tìm ra biện pháp có hiệu quả chống ăn mòn kim loại. Vì vậy, ở các nước công nghiệp đội ngũ những nhà nghiên cứu vấn đề này rất lớn. Trong lĩnh vực năng lượng, điện hóa học là một cánh tay đắc lực cho ngành năng lượng nguyên tử và trong tương lai nó có thể vượt lên thành một lĩnh vực riêng : năng lượng điện hóa mà vấn đề tập trung hiện nay và thế kỉ 21 là sử dụng nguồn năng lượng mặt trời. Trong lĩnh vực y học và sinh học, điện hóa học đã góp phần giải quyết nhiều vấn đề : các phương pháp điện tâm đồ, điện não đồ..., nghiên cứu cơ chế nhận thức, tư duy... Trong những năm gần đây, nó đã được phát triển mạnh đến mức tạo ra một ngành khoa học mới : ngành điện hóa học sinh vật. Trong lĩnh vực xây dựng, các phương pháp xây dựng mố

cầu bằng điện tấm (mà ở Việt Nam cũng đã ứng dụng) đã góp phần gia cố các mố cầu. Đấy là chưa kể đến việc tìm ra các chất làm tăng khả năng chống ăn mòn của sắt thép trong bê tông... Trong lĩnh vực vô tuyến điện, điện hóa học đang cung cấp nhiều loại bóng bán dẫn điện hóa học, những đèn hai cực, ba cực, ổn dòng điện hóa học. Ở đây cũng xuất hiện một lĩnh vực khoa học mới : hóa electron và điện hóa học các hợp chất bán dẫn. Có thể nói, điện hóa học được ứng dụng trong hầu hết các lĩnh vực khoa học. Từ những điều trình bày trên ta thấy những chiều hướng mới của điện hóa học là điện hóa học các chất bán dẫn, hóa electron, electron sonvat hóa, các nguồn dòng điện hóa, năng lượng hiđro và điện hóa - sinh học.

1. Điện hóa học của các electron sonvat hóa

Các quá trình điện hóa không thể nào tách rời khỏi electron. Vì vậy, có thể nói : điện hóa học là môn hóa học của electron và phản ứng điện hóa là quá trình chuyển electron kim loại vào dung dịch ("hòa tan" electron). Các electron bị "hòa tan" vào dung dịch cũng bị sonvat hóa. Có thể nhìn thấy bằng mắt thường các electron đó trong dung dịch. Điều đó đã được thực hiện từ thế kỉ XIX khi hòa tan các kim loại kiềm trong amoniac. Kim loại kiềm trong amoniac bị phân li thành ion kim loại và electron sonvat hóa :

$$M + xNH_3 \rightarrow e(NH_3)_x + M^+$$

Có thể nhìn thấy các electron sonvát hóa nếu nó làm cho dung dịch có màu. Electron ở trong nước (electron hiđrat hóa) cũng làm dung dịch có màu nhưng vì thời gian sống của electron trong nước là 1 miligiây nên ta chỉ có thể nhận thấy sự đổi mầu bằng cách đo sự hấp thụ ánh sáng trong thời gian sống của electron bằng máy quang phổ cực nhanh. Có thể thu nhận các electron sonvat hóa bằng nhiều phương pháp khác nhau. Trong nước, có thể nhận được electron hiđrat hóa bằng cách chiếu các tia ion hóa hay bằng cách quang phân các dung dịch có thế ion hóa nhỏ. Thí dụ, quang phân dung dịch iođua bằng tia tử ngoại. Muốn cho electron tách khỏi kim loại vào dung dịch để thành electron sonvat hóa thì công tách electron từ kim loại vào dung dịch phải nhỏ hơn năng lượng của lượng tử ánh sáng. Electron tồn tại lâu bền nhất trong các dung môi như amoniac, các loại amin, các ete, hexametylphotphotriamit (HMPA). Trong HMPA, electron sonvat hóa có thể tồn tại đến vài ngày. Giả dụ ta ngâm điện cực vào HMPA rồi phân cực catốt đến thế $-2,7 \div -2,9V$ so với điện cực hiđrô, ở gần điện cực sẽ xuất hiện màu xanh. Người ta thường dùng các phương pháp cộng hưởng thuận từ electron, hấp thụ quang... để nghiên cứu tính chất của các electron sonvat hóa. Tiêu chuẩn thuận nghịch của thế điện cực của electron là sự phụ thuộc của thế vào nồng độ electron sonvat hóa e_s trong dung dịch. Sự phụ thuộc này tuân theo phương trình Nernst :

$$E_e = \text{const} - 0,055 \log I_a$$

trong đó E_e - thế điện cực electron ; I_a - dòng anốt giới hạn. Vì $I_a \backsim C_{e_s}$ nên

$$E_e = \text{const} - 0,055 \log C_{e_s}$$

Giả dụ ta có một mạch điện hóa tạo thành từ hai điện cực : một điện cực electron và một điện cực hiđro tiêu chuẩn. Trên hai điện cực xảy ra các quá trình sau :

$$e_s \rightleftharpoons e(M)$$

$$H_3O^+ + e(M) \longrightarrow \frac{1}{2} H_2 + H_2O$$

Phản ứng chung : $H_3O^+ + e_s \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2 + H_2O$

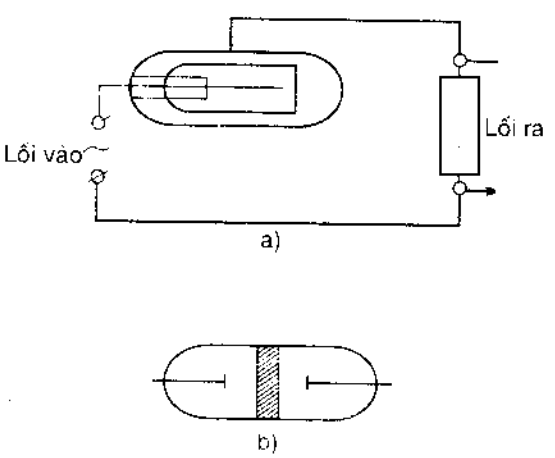
Quá trình tái sinh electron sonvat hóa là quá trình sơ cấp. Trên điện cực thụ động, tốc độ tái sinh electron không phụ thuộc vào bản chất kim loại. Cơ chế có nhiều khả năng nhất là cơ chế phát xạ nhiệt electron từ kim loại vào dung dịch. Cơ chế tái sinh electron có thể thay đổi nếu ta chuyển từ bề mặt thụ động sang bề mặt hoạt động. Trên bề mặt hoạt động, tốc độ tái sinh electron cao hơn trên bề mặt thụ động. Ở bề mặt hoạt động xảy ra cơ chế hòa tan điện hóa electron với hệ số chuyển gần bằng 0,5. Khác với cơ chế phát xạ nhiệt, trong cơ chế hòa tan điện hóa, electron từ kim loại sẽ chuyển ngay sang trạng thái sonvat hóa giống như quá trình hòa tan anốt kim loại. Các electron sonvat hóa có thể tham gia vào các quá trình electron khử chất hữu cơ nếu độ bền của electron sonvat trong dung dịch này khá lớn. Có thể dùng electron sonvat hóa để khử các hợp chất khó khử như benzen. Vì vậy, nó mở ra một triển vọng rất tốt đẹp.

2. Điện hóa học các chất bán dẫn

Vấn đề này được coi như một chương mới của điện hóa học lí thuyết do hai nguyên nhân sau đây : 1) nhiều quá trình điện hóa xảy ra trên bề mặt điện cực có tính chất bán dẫn. Các lớp bề mặt (các oxít kim loại, hiđrua kim loại, các hợp chất giữa các kim loại v.v.) thường có độ dẫn trung gian giữa kim loại và điện môi. Việc chuyển dòng điện qua chất bán dẫn là do electron (độ dẫn n) hoặc do lỗ khuyết, nghĩa là các lỗ mất điện tử do electron chuyển sang vùng năng lượng khác (độ dẫn p). Khác với kim loại, chất bán dẫn có lớp điện tích không gian rộng trên bề mặt phân chia hai pha.

3. Hóa electron

Đó là môn điện hóa học xuất hiện không lâu chuyên nghiên cứu các nguyên tắc thiết kế và các phương pháp ứng dụng các bộ biến đổi thông tin điện hóa học. Các bộ biến đổi điện hóa cho phép tiếp nhận tin, bảo quản tin, xử lí tin, truyền tin hoặc có thể đóng vai trò của các khối máy tính electron hoặc các dụng cụ điều khiển. Các bình đo điện hóa đơn giản có thể đóng vai trò điốt, bộ cảm biến áp suất, bộ tích phân, bộ nhân, bộ nhớ... Đặc điểm rất quan trọng của các dụng cụ hóa electron là chúng có thể đo được ở các tần số thấp (thường nhỏ hơn 1000 hertz) là các tần số không dùng được các dụng cụ electron hoặc bán dẫn. Đặc điểm thứ hai là các dụng cụ hóa electron có thể điều khiển dòng các hạt tích điện bằng điện trường như trong các đèn electron và bán dẫn hoặc bằng chuyển chất. Đặc điểm thứ ba thể hiện ở bản chất môi trường dụng cụ hóa electron. Các dụng cụ hóa electron thường được phân thành ba nhóm : 1) các bộ cảm biến nồng độ ; 2) các bộ cảm biến điện động ; 3) các bộ cảm biến dựa vào các hiện tượng chuyển pha trên các điện cực. Các bộ cảm biến nồng độ dựa vào quy luật động học khuếch tán. Trong các dụng cụ hóa electron này thường dùng các điện cực trơ và các hệ ôxi hóa khử thuận nghịch ($I_2/2I^-$, fero – ferixianua ...). Bộ cảm biến nồng độ đơn



Hình 39.1. Điốt điện hóa : a) nắn dòng ; b) tích phân.

giản nhất – các điốt điện hóa, – là bình điện hóa hai cực để đẩy dung dịch oxi hóa khử (hình 39.1).

Điện cực này lớn hơn điện cực kia, nồng độ dạng này lớn hơn nồng độ dạng kia hàng trăm lần, có thể dùng bình đo này để nắn dòng. Thực vậy, khi phân cực catốt, các hạt Ox có nồng độ nhỏ phản ứng trên vi điện cực và dòng đi qua điốt này nhỏ. Khi phân cực anốt, trên điện cực nhỏ, chất khử red có nồng độ lớn sẽ phản ứng và dòng anốt lớn sẽ đi qua điốt. Các điốt này dùng để nắn dòng ở tần số thấp và ở tần số cực thấp. Đó là do tốc độ khuếch tán các chất trong pha lỏng rất nhỏ. Sản phẩm phản ứng sẽ tích lũy ở gần điện cực nhỏ và khi thay đổi độ phân cực rất nhanh, sản phẩm phản ứng không kịp đi vào dung dịch. Sử dụng các phương trình động học khuếch tán có thể tính được các thông số của điốt điện hóa, chỉ rõ giới hạn sử dụng tối ưu và cách cải tiến các đặc tính của điốt... Nếu ta dùng màng ngăn cách hai điện cực, ta có thể dùng các điốt điện hóa này để làm các bộ tích phân (hình 39.1b). Khi cho dòng điện chạy qua, ở khu anốt nồng độ chất khử giảm, ở khu catốt nồng độ chất oxi hóa giảm. Sự biến thiên nồng độ này do điện lượng ΔQ tác dụng $\Delta C = k \cdot \Delta Q$ nhưng $\Delta Q = I.t$, ở đây i – cường độ dòng ; t – thời gian tích phân. Màng ngăn có tác dụng ngăn cản không cho nồng độ trong iốt bằng nhau do quá trình khuếch tán chất. Dựa vào các bộ cảm biến nồng độ người ta còn làm các máy khuếch tán tần số thấp. Các bộ cảm biến điện động dựa vào qui luật điện động và sử dụng hai kiểu hệ : các hệ tạo thành từ các pha rắn và lỏng khi không có điện trường ngoài và các hệ tạo thành từ hai pha có điện trường ngoài. Trong những hệ loại đầu tiên, dưới tác dụng của áp suất ngoài dung dịch chất điện li sẽ đi qua màng ngăn tạo thành một hiệu thế (thường gọi là thế nhảy). Còn ở những hệ loại thứ hai cảm biến tạo thành do quá trình điện thẩm (hoặc quá trình điện di). Trong những bộ cảm biến điện hóa dựa vào sự chuyển pha trên điện cực người ta sử dụng các quá trình kết tủa catốt và hòa tan anốt kim loại (đồng, bạc...) trên những điện cực trơ hoặc trên những điện cực của các kim loại này.

4. Pin nhiên liệu

Pin nhiên liệu (hay máy phát năng lượng điện hóa) là một thiết bị điện hóa dùng để biến hóa năng thành điện năng. Nhờ thiết bị này, có thể bỏ bớt hẳn khâu biến hóa năng thành điện năng. Chất oxi hóa trong pin nhiên liệu là oxi. Nhiên liệu là các chất khử như hiđro, hiđrazin, metanol, CO_2, các hiđro cacbua, than v.v. Chất oxi hóa và chất khử được đưa vào điện cực và tham gia các phản ứng điện hóa trên các điện cực này. Trong các động cơ nhiệt, hệ số tác dụng hữu ích bao giờ cũng nhỏ hơn 1.

Trong pin nhiên liệu hệ số tác dụng hữu ích bằng :

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T.\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T.\Delta S}{\Delta H}$$

Từ đó suy ra : nếu $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ thì $\eta < 1$

nếu $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ thì $\eta > 1$

nếu $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$ thì $\eta > 1$

nghĩa là η của pin nhiên liệu xấp xỉ 100% hoặc có thể hơn 100%. Xin nêu một vài số liệu sau đây làm dẫn chứng.

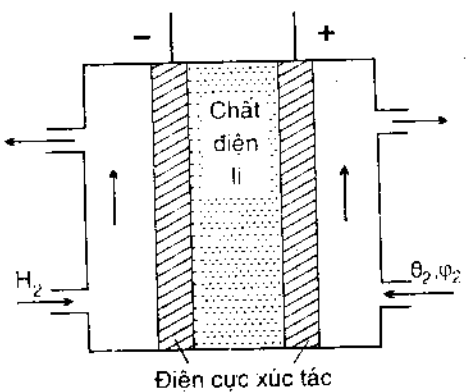
Bảng 39.1. **Đặc điểm của một vài phản ứng**

Phản ứng	Số electron	300 độ K		900 độ K	
		E, von	Hệ số tác dụng hữu ích	E, Von	Hệ số tác dụng hữu ích
$C + O_2 = CO_2$	4	1,02	1,00	1,02	1,02
$2C + O_2 = 2CO$	4	0,70	1,25	0,98	1,75
$2CO + O_2 = 2CO_2$	4	1,33	0,91	1,06	0,72

Đặc điểm đầu tiên của pin nhiên liệu là có thể biến đổi trực tiếp hóa năng thành điện năng có hệ số tác dụng hữu ích lớn. Ngoài ra, pin nhiên liệu không có tiếng ồn, không làm nhiễm bẩn môi trường. Các phản ứng xảy ra trong pin nhiên liệu sau :

ở anốt : nhiên liệu → sản phẩm oxi hóa nhiên liệu + ze

ở catốt : chất oxi hóa + ze → sản phẩm khử của chất oxi hóa.



Hình 39.2. Pin nhiên liệu khí.

Người ta đang chú ý sản xuất các loại pin nhiên liệu rắn, lỏng và khí. Trong các pin nhiên liệu khí (hình 39.2) chất oxi hóa là oxi, clo, axít nitric... Chất khử là hiđro, CO, CH_4, C_2H_4, C_3H_8, CH_3OH. Chất điện li thường là H_2SO_4 hoặc NaOH. Các pin nhiên liệu lỏng thường dùng chất khử là CH_3OH, C_2H_5OH, fomanđehit, hiđrazin.

Pin nhiên liệu nhiệt độ cao là pin nhiên liệu rắn. Chất điện li của pin này thường là cacbonat (hoặc hiđroxit) kim loại nóng chảy hoặc các chất điện li có độ dẫn điện ion ở nhiệt độ cao. Để làm tăng hiệu quả sử dụng pin nhiên liệu người ta sử dụng các điện cực xốp. Hiện nay giá thành của loại pin này còn quá đắt vì các điện cực của pin nhiên liệu thường là các kim loại quí có hoạt tính xúc tác cao đối với các phản ứng oxi hóa khử. Vì vậy, phải tìm một loại điện cực có khả năng hấp phụ và có hoạt tính xúc tác cao như các kim loại nhóm platin nhưng lại rẻ tiền như niken. Chỉ đến lúc ấy, pin nhiên liệu mới có khả năng sử dụng rộng rãi trong đời sống hàng ngày. Lúc đó, kết hợp với năng lượng mặt trời để sản xuất hiđro và oxi, pin nhiên liệu sẽ giải quyết được nạn khan năng lượng của nhân loại. Hiện nay, pin nhiên liệu chỉ sử dụng trong nghiên cứu vũ trụ.

5. Năng lượng điện hóa

Hiện nay, các nguồn năng lượng chủ yếu dựa vào dầu mỏ, than đá và khí thiên nhiên. Để sử dụng năng lượng trong tương lai chủ yếu do hai loại năng lượng quyết định : năng lượng hạt nhân và năng lượng mặt trời. Việc chuyển và tích lũy năng lượng được thực hiện ở dạng hiđro : hiđro là nguồn năng lượng tương lai. Nguồn hiđro vô tận này thu được bằng điện phân nước. Hiđro dùng làm nhiên liệu có nhiều ưu điểm : 1) sản phẩm đốt cháy hiđro là nước nên không làm ô nhiễm môi trường ; 2) hiđro dễ bảo quản, vận chuyển và phân phối. Ta có thể sản xuất hiđro bằng : nhiệt,

điện hóa và quang hóa. Tổ hợp hai phương pháp điện hóa và quang hóa cho ta phương pháp quang điện hóa tái sinh hiđro :

$$H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2 + H_2$$

Để chuyển cân bằng này về phía tạo thành hiđro ta cần làm giảm năng lượng tự do ΔG của quá trình bằng ba cách : 1) dùng dòng điện ngoài (điện phân) ; 2) tăng nhiệt độ đến trên 2000°C. Điều này chỉ thực hiện được nhờ các lò phản ứng hạt nhân ; 3) quang phân. Trong ba phương pháp này, điện phân nước có triển vọng nhất. Có thể dùng năng lượng mặt trời hoặc năng lượng nguyên tử để điện phân nước biển lấy hiđro.

6. Điện hóa sinh học

Nhiều quá trình sinh học như quá trình sử dụng năng lượng của thức ăn, quá trình tư duy, tri giác... rất giống các hiện tượng điện hóa. Ta thử nghiên cứu cơ chế truyền xung lượng não. Xung não xuất hiện do bên ngoài não bị kích thích và xung não lại được tạo ra trong tế bào não (nơron). Nơron là những chồi nhánh nhỏ mỏng có dạng ống chứa đầy dung dịch (acson). Acson dài vài cm. Cuối acson là những sợi nhỏ. Các tế bào được tách với môi trường xung quanh bằng các lipit hoặc protit. Nồng độ K^+ ở trong tế bào lớn hơn nồng độ K^+ ở ngoài tế bào. Ngược lại, nồng độ Na^+ trong tế bào nhỏ hơn nồng độ Na^+ ở ngoài tế bào. Do hiệu thế giữa hai phần trong và ngoài tế bào bằng các vi điện cực đặc biệt ta thấy : thế ở trong tế bào âm hơn do màng thẩm thấu K^+ chứ không thẩm thấu Na^+ qua màng ở trạng thái tĩnh. Do sự chênh lệch nồng độ, một phần K^+ chuyển ra ngoài làm phần trong tế bào tích điện âm. Khi kích thích tế bào, thế bên trong tế bào bắt đầu chuyển về phía dương và khả năng thẩm thấu Na^+ tăng lên. Ta có thể dẫn ra một thí dụ khác về quá trình trao đổi chất. Để cung cấp năng lượng, các hệ sinh vật thường dùng loại nhiên liệu vạn năng : axitadenodintriphothoric (ATP). Tổng hợp ATP bằng cách photphoric hóa axít adenodindiphotphoric (ADP). ADP được tái sinh khi chuyển ATP vào trong tế bào. Tổng hợp ATP xảy ra ở mặt bên trong của màng ti lạp thể ; ở đây có cả một hệ men dùng để thực hiện phản ứng oxi hóa các chất nuôi dưỡng chính các ti lạp thể này là "trạm máy" của tế bào cung cấp năng lượng cần cho tế bào hoạt động. Phản ứng xảy ra có kèm theo quá trình chuyển proton và electron trong màng. Từ những điều kể trên ta thấy : các hiện tượng điện hóa đóng một vai trò quan trọng trong hóa sinh. Có thể nói : đây là một lĩnh vực hoàn toàn mới mẻ và có rất nhiều triển vọng tốt đẹp.

BÀI TẬP

1. Khi đo cực phổ trong dung dịch $AgNO_3$ + KNO_3 1 N. Dòng khuếch tán giới hạn đo được bằng $5 \cdot 10^{-4}$ A/cm^2. Tính nồng độ $AgNO_3$. Cho $D_{Ag^+} = 1{,}65 \cdot 10^5$ cm^2/s. Chu kì rơi của giọt là 1 giây.
2. Tính số electron tham gia phản ứng định phân sắt (III) trong dung dịch $Fe(CN)_6^{3-}$ 0,001 N + KCN 1N. Cho hệ số khuếch tán D của $Fe(CN)_6^{3-}$ bằng $0{,}89.10^5$. Chu kì rơi của giọt là 1 giây.

3. Sức điện động của nguyên tố : -Pt, $H_2|HClO_4||HClO_4|O_2$, Pt + bằng 1,23 V. Phản ứng điện cực và phản ứng chung của pin này xảy ra thế nào ? Để chuyển phản ứng chung theo chiều nghịch cần một thế bằng 1,7V. Hỏi quá thế bằng bao nhiêu ?

Đáp số : 0,47 V

4. Điện phân dung dịch chứa $CuSO_4 + H_2SO_4$. Cần đặt một hiệu thế bằng bao nhiêu để tách đồng mà không giải phóng hiđro ? Biết φ_{H^+/H_2O} = 1,23 V ; thế điện cực đồng (Cu^{2+}/Cu) bằng 0,34 V. Quá thế hiđro trên Pt bằng 0,50.

Trả lời. $Cu|CuSO_4||H_2SO_4|O_2$, Pt

SĐĐ phân cực : $E = \varphi_{H^+/H_2O} - \varphi_{Cu^{2+}/Cu} = 1,23 - 0,34 = 0,89V$.

Thế phân hủy $CuSO_4$: $E_{ph} = E + \eta_{O_2} = 0,89 + 0,46 = 1,35$ V.

Khử hiđro : $Cu, H_2 | H_2SO_4 | O_2$, Pt

$$\Delta\eta = \eta_{Cu}^{H_2} + \eta_{Pt}^{O_2} = 0,50 + 0,46 = 0,96V.$$

Thế phân hủy hiđro : $E'_{ph} = E_{Pt} + \Delta\eta = 1,23 + 0,96 = 2,19$ V.

Vì vậy, chỉ cần đặt thế thấp hơn 2,19 V là đồng giải phóng hoàn toàn mà không giải phóng hiđro.

CÁC TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Văn Tuế, Nguyễn Trần Trung - Điện hóa học - NXB ĐHTH - 1976.
2. Nguyễn Văn Tuế - Electrochimie théorique - INESCI Mostaganem - 1989.
3. Samuel Glasstone - An introduction to Electrochemistry - New York
4. Farrington Daniels, Robert A. Alberty - Physical Chemistry - John Wiley Sohns, Newyork-London.
5. R, Brdicka - Grundlagen der Physikalischen Chemie - Veb Deutscher Verlag der Wissenschaften
6. Paul Delahay - Double layer and Electrode kinetics - Interscience publishers a division of John Wiley Sohns, Inc., - Newyork - London - Sidney
7. P. Delahay - Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering - Interscience, New York.
8. B.B. Damaskin, O.A. Petry - Elektrokhimiia - Moskva - 1987 (tiếng Nga).

Chịu trách nhiệm xuất bản :
Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập NGUYỄN QUÝ THAO

Biên tập lần đầu :
NGUYỄN VĂN THOẠI

Biên tập tái bản :
NGUYỄN THANH GIANG

Trình bày bìa :
NGUYỄN MINH HIỀN

Sửa bản in :
PHÙNG PHƯƠNG LIÊN

Chế bản :
PHÒNG CHẾ BẢN (NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC)

HOÁ LÍ – TẬP IV

Mã số : 7K396T7 – DAI

In 1.000 bản, khổ 19 x 27 cm, tại Công ty Cổ phần in Phúc Yên.
Số XB: 11 - 2007/CXB/228 - 2119/GD.
In xong và nộp lưu chiểu tháng 2 năm 2007.

CÔNG TY CỔ PHẦN SÁCH ĐẠI HỌC - DẠY NGHỀ
HEVOBCO
25 HÀN THUYÊN – HÀ NỘI
Website : www.hevobco.com.vn

TÌM ĐỌC SÁCH THAM KHẢO ĐẠI HỌC – BỘ MÔN HOÁ HỌC CỦA NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

- **HOÁ HỌC VÔ CƠ - TẬP 1, 2, 3**
  Hoàng Nhâm
- **HOÁ HỌC ĐẠI CƯƠNG – TẬP 1, 2, 3**
  Vũ Đăng Độ (dịch)
- **CƠ SỞ LÍ THUYẾT HOÁ HỌC PHẦN I**
  Nguyễn Đình Chi
- **CƠ SỞ LÍ THUYẾT HOÁ HỌC PHẦN II**
  Nguyễn Hạnh
- **CƠ SỞ LÍ THUYẾT CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC**
  Vũ Đăng Độ
- **HOÁ HỌC CÁC HỢP CHẤT DỊ VÒNG**
  Nguyễn Minh Thảo
- **HOÁ LÍ – TẬP 1, 2, 3**
  Trần Văn Nhân
- **HOÁ LÍ – TẬP 4**
  Vũ Đăng Độ

Bạn đọc có thể mua tại các Công ti Sách - Thiết bị trường học ở các địa phương hoặc các Cửa hàng của Nhà xuất bản Giáo dục :

Tại Hà Nội : 25 Hàn Thuyên ; 187B Giảng Võ ; 232 Tây Sơn ; 23 Tràng Tiền ;

Tại Đà Nẵng : Số 15 Nguyễn Chí Thanh ; Số 62 Nguyễn Chí Thanh ;

Tại Thành phố Hồ Chí Minh : 104 Mai Thị Lựu, Quận 1 ; Cửa hàng 451B - 453, Hai Bà Trưng, Quận 3 ; 240 Trần Bình Trọng – Quận 5.

Tại Thành phố Cần Thơ : Số 5/5, đường 30/4 ;

Website : www.nxbgd.com.vn

8 934980 759264

Giá: 23.000 đ